



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ-ΜΙΚΡΟΥΥΠΙΑΝΣΗΣ
Σχεδιασμός & Ανάπτυξη Περιβαλλοντικών Διεργασιών



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Θέμα

«Σύνθεση Φωτοκαταλυτών Οξειδίου του Τιτανίου, Συζευγμένο με Γραφένιο και Μελέτη της Δραστικότητάς τους για τη Διάσπαση Οργανικών Ρύπων στην Υδατική Φάση»

ΜΠΕΡΤΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΣ ΦΟΙΤΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης

Μέλη Επιτροπής Παρακολούθησης

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Καθηγητής της Σχολής Μηχανικών

Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης

Ευάγγελος Γιδαράκος

Καθηγητής της Σχολής Μηχανικών

Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Σύνθεση Φωτοκαταλυτών Οξειδίου του Τιτανίου, Συζευγμένο με Γραφένιο και Μελέτη της Δραστικότητας τους για τη Διάσπαση Οργανικών Ρύπων στην Υδατική Φάση» αποτέλεσε τη σφραγίδα για την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών στο τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και τα πειράματά έλαβαν μέρος στο εργαστήριο “Περιβαλλοντικής Οργανικής Χημείας-Μικρορύπανσης” του Πολυτεχνείου Κρήτης. Ήταν ένα ταξίδι γνώσεων, εντυπώσεων και σκληρής δουλειάς. Αυτή η μελέτη δεν θα είχε ολοκληρωθεί χωρίς την αξιότιμη στήριξη ορισμένων ιδιαίτερα σημαντικών προσώπων.

Οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον Μόνιμο Επίκουρο Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη που είχαμε άψογη συνεργασία, τόσο στη σχεδίαση όσο και στην εκπόνηση αυτής της εργασίας. Υπήρξε διαρκής, άμεση και πολύτιμη η βοήθεια και η καθοδήγηση που μου παρείχε με μεγάλη ευχαρίστηση. Με καθοδήγησε και με στήριξε μαζί με την ομάδα του, και κυρίως με την διδακτορική Ερευνήτρια Δρόσου Κατερίνα την οποία και ευχαριστώ.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
Κεφάλαιο 1°	9
-Εισαγωγή στο γραφένιο-	9
1.1 Γενικά για τον άνθρακα.....	9
1.2 Ιστορική αναδρομή των τεχνητών αλλότροπων μορφών του άνθρακα.....	9
1.3 Γενικά χαρακτηριστικά του γραφενίου.....	11
1.4 Ιδιότητες γραφενίου.....	12
1.5 Ηλεκτρονική δομή και κβαντικά φαινόμενα στο γραφένιο.....	14
(A) Ενεργειακό φάσμα	14
(B) Κβαντικό φαινόμενο Hall.....	15
1.6 Μέθοδοι σύνθεσης.....	16
Α) Μηχανική απολέπιση σε διάλυμα.....	16
Β) Παρεμβολή μικρών μορίων με μηχανική απολέπιση ανάμεσα στα φύλλα γραφίτη...	17
Γ) Χημική εναπόθεση από ατμό (CVD)	17
Δ) Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες ...	18
Ε) Απολέπιση σε υγρή φάση του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες	18
ΣΤ) Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών	19
1.7 Εφαρμογές και προοπτικές αγοράς γραφενίου	20
Κεφάλαιο 2°	23
-Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs) και διοξείδιο τιτανίου TiO ₂ -	23
2.1 Εισαγωγικά.....	23
2.2 Θεωρία των AOPs	24
2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs	25
2.4 Ετερογενής Φωτοκατάλυση.....	26
2.4.1 Εισαγωγικά.....	26
2.4.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης	28
2.4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση.....	30
2.4.4 Φωτοκαταλύτες	32
2.4.5 Διοξείδιο τιτανίου TiO ₂	34
2.5 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης	37
Κεφάλαιο 3°	39

-Σύζευξη οξειδίου του γραφενίου με διοξείδιο του τιτανίου και η εφαρμογή του στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης ρύπων-.....	39
3.1 Εισαγωγικά.....	39
3.2 Σύζευξη και Αναγωγή του GO-TiO ₂ μέσω της Υδροθερμικής Μεθόδου.....	40
3.2.1 Υδροθερμική διαδικασία.....	40
3.2.2 Σύζευξη Graphene-TiO ₂	43
3.3 Ο ρόλος του TiO ₂ -RGO στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης.....	46
3.4 Συνοπτικά για το RGO-TiO ₂	48
Κεφάλαιο 4 ^ο	51
-Πειραματική διαδικασία-	51
4.1 Χημικά αντιδραστήρια και Πειραματικός εξοπλισμός	51
(A)Χημικά αντιδραστήρια.....	51
(B)Πειραματικός εξοπλισμός.....	52
4.2 Σύνθεση Φωτοκαταλυτών	55
4.2.1 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου.....	55
4.2.2 Υδροθερμική Διαδικασία Σύνθεσης Καταλυτών	57
«Σύζευξη Ισοπροξειδίου του Τιτανίου(TiP) - Οξειδίου του Γραφενίου(GO)».....	57
4.3 Φωτοκατάλυση οργανικών ρύπων με σύνθετους καταλύτες Γραφενίου-TiO ₂	62
Κεφάλαιο 5 ^ο	63
-Αποτελέσματα Μετρήσεων -	63
5.1 Σύνθεση Καταλυτών.....	63
- Συζήτηση Πειραματικών Αποτελεσμάτων -.....	63
5.2 Αποτελέσματα Φωτοκαταλυτικής Διάσπασης της 17α-ethynylestradiol (EE2).....	69
5.2.1 Για καταλύτες RGO-TiO ₂ με 1% συγκέντρωση GO.....	69
5.2.2 Για καταλύτες RGO-TiO ₂ με 5% συγκέντρωση GO.....	75
5.2.3 Για καταλύτες που αποτελούνται μόνο από Τιτάνιο (TiP).....	77
5.3 Αποτελέσματα Φωτοκαταλυτικής Διάσπασης της Phenol (pH _{OH}).....	78
5.4 Αποτελέσματα Φωτοκαταλυτικής Διάσπασης της Bisphenol A (BPA).....	79
-Συζήτηση Πειραματικών Αποτελεσμάτων –	80
-Συμπεράσματα-	81
-Μελλοντική Έρευνα-	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	83

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η δημιουργία οξειδίου του γραφίτη, η χρήση του για την σύνθεση στερεών σύνθετων καταλυτών καθώς και η εφαρμογή τους στη διαδικασία αποδόμησης οργανικών ρύπων. Τα συνθετικά μέρη αυτών των καταλυτών είναι το Ισοπροποξειδίο του τιτανίου(TIP,) που είναι πρόδρομη ένωση του TiO_2 , και το Οξείδιο του Γραφενίου(GO).

Το πρώτο βήμα της εργασίας ήταν ο σχεδιασμός των πειραμάτων, η κατασκευή του θαλάμου ακτινοβολήσης και η λειτουργία του εξοπλισμού ο οποίος θα χρησιμοποιείτο.

Δεύτερο βήμα αποτέλεσε η παραμετροποίηση των διατάξεων και των συσκευών . Οι παράμετροι οι οποίοι μεταβλήθηκαν ήταν αρκετοί πράγμα που σημαίνει μεγάλο εύρος και αριθμό πειραμάτων. Συγκεκριμένα ήταν: ο χρόνος, η θερμοκρασία, το pH, οι διαλύτες, οι συγκεντρώσεις του Γραφενίου σε σχέση με το Τιτάνιο και οι οργανικοί ρύποι προς διάσπαση.

Η παραμετροποίηση της διάταξης συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε σε δύο διαδικασίες:

Πρώτη Διαδικασία-Σύνθεση Καταλυτών με τη χρήση Υδροθερμικού Αντιδραστήρα

Η διαδικασία σύνθεσης εστιάσθηκε στις μεταβλητές εκείνες του συστήματος ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη αναγωγή του οξειδίου Γραφενίου και παράλληλα η σύζευξη του με το TIP. Αυτές οι μεταβλητές ήταν ο χρόνος της αντίδρασης, το pH, η θερμοκρασία, ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε και η συγκέντρωση του γραφενίου και τιτανίου .

Δεύτερη διαδικασία- Αποδόμηση των Οργανικών Ρύπων

Στη διαδικασία αποδόμησης των οργανικών ρύπων, έχοντας επιτύχει την σύνθεση του βέλτιστου καταλύτη μέσω της προηγούμενης διαδικασίας, στόχος ήταν η επίτευξη της βέλτιστης προσρόφησης του ρύπου καθώς και στην ταχύτερη αποδόμηση του υπό UV irradiation, μεταβάλλοντας το χρόνο ακτινοβολήσης και τον εκάστοτε ρύπο. Ο διαλύτης ήταν το νερό ο οποίος και παρέμεινε σταθερός για όλα τα πειράματα.

ABSTRACT

The main topic of this Thesis is the creation of the graphite oxide, the synthesis of complex solid catalysts and their application in the process of degradation of organic pollutants. The major components of these catalysts are titanium isopropoxide (TIP,) which is a precursor of TiO_2 , and the graphene oxide (GO).

The first step of this work was the design of the experiments, the construction of the irradiation chamber and the operation of the equipment would be used.

Second step was the configuration of devices and appliances. The parameters which were changed, that means a long range and number of experiments. The parameters was: the time, temperature, pH, the solvents, the concentration of graphene, Titanium dioxide and organic pollutants.

The configuration of the structures specifically made in two procedures:

First Process: Synthesis Catalysts using hydrothermal Reactor

The synthesis process focused on those variables of the system to achieve optimal reduction of graphene oxide and coupling it with the TIP. These variables were the reaction time, pH, temperature, the solvent that used and the concentration of graphene and titanium.

Second Process: Degradation of Organic Pollutants

In the degradation process of organic pollutants, having achieved the synthesis of the optimal catalyst through the previous process, the aim was to achieve optimal absorption of the pollutant and faster degradation under UV irradiation, changing the irradiation time and the relevant pollutants. The solvent was water which remained constant for all experiments.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η φωτοκατάλυση αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία με πολλές εφαρμογές τόσο στον τομέα της εξυγίανσης του περιβάλλοντος όσο και στον τομέα της ενέργειας. Ωστόσο, η ενεργοποίηση των καταλυτικών υλικών σε περιορισμένο μήκος κύματος (περιοχή υπεριώδους ακτινοβολίας) καθώς και η ταχεία επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών που Φωτο-δημιουργούνται από τα φωτοκαταλυτικά υλικά, μειώνει την αποδοτικότητα της φωτοκατάλυσης και κατ'επέκταση περιορίζεται η πρακτική εφαρμογή της. Συνεπώς, καθίσταται αναγκαία η σύνθεση νέων καταλυτικών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες που θα αντιμετωπίζουν τα προβλήματα αυτά. Η επιλογή του συνδυασμού άνθρακα με ημιαγωγούς-νανοϋλικά θα μπορούσε να οδηγήσει στη σύνθεση νέων αποτελεσματικότερων υλικών για τον διαχωρισμό οπών-ηλεκτρονίων. Προς αυτή την κατεύθυνση, τα τελευταία χρόνια, εξετάζεται η σύζευξη γραφενίου με ημιαγωγούς με στόχο την βελτίωση της φωτοκαταλυτικής τους ενεργότητας. Το γραφένιο, ως μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές, οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Σήμερα έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι παρασκευής γραφενίου με πιο διαδεδομένη την τεχνική της χημικής οξείδωσης του γραφίτη, γνωστή και ως μέθοδος Hummers. Σύμφωνα με την μέθοδο Hummers, το οξείδιο του Γραφενίου (GO) παρασκευάζεται από «απολεπισμένο» (exfoliated) οξείδιο του γραφίτη, το οποίο παράγεται από την οξείδωση φυσικής σκόνης γραφίτη με ισχυρά οξειδωτικά. Τα «απολεπισμένα» φύλλα οξειδίου του γραφίτη (grapheme oxide/GO), συχνά διαθέτουν μία ποικιλία από ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως ομάδες καρβοξυλίου, υδροξυλίου ή εποξειδία, η παρουσία των οποίων ευνοεί στην σύνθεση υλικών συζευγμένων με γραφένιο. Τα τελευταία χρόνια, μία ποικιλία από ημιαγωγούς έχουν χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση υλικών συζευγμένων με γραφένιο μεταξύ των οποίων οξείδια μετάλλων (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2) και άλατα (ZnS , CdS , BiVO_4), με πολλές εφαρμογές τόσο στην φωτο-αποδόμηση ρύπων, όπως και σε άλλα πεδία, όπως την παραγωγή μπαταριών, τα ηλιακά κελιά ή την παραγωγή υδρογόνου. Στη βιβλιογραφία, έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι σύζευξης Γραφενίου-Οξειδίων μετάλλων όπως το TiO_2 .

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η διαδικασία σύνθεσης και επεξεργασίας του οξειδίου του γραφενίου καθώς και η σύνθεση φωτοκαταλυτών TiO_2 συζευγμένων με Γραφένιο με τη χρήση της πράσινης υδροθερμικής μεθόδου χωρίς τη χρήση αναγωγικών παραγόντων και πρόσθετων. Ο one-step μηχανισμός σύζευξης του TiO_2 -RGO έχει σαν στόχο τον σχηματισμό ισχυρής σύζευξης μεταξύ TiO_2 και RGO, και την επακόλουθη in situ αναγωγή του GO σε RGO κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής “θεραπείας” του. Τέλος, μελετήθηκε η φωτοκαταλυτική τους ενεργότητα σε τρεις διαφορετικούς οργανικούς ρύπους την συνθετική ορμόνη 17a-ethinylestradiol (EE2), την Phenol (phOH) και την Bisphenol-A (BPA) υπο συνθήκες υπεριώδους ακτινοβολίας (UVA).

Κεφάλαιο 1^ο

-Εισαγωγή στο γραφένιο-

1.1 Γενικά για τον άνθρακα

Ο γραφίτης αποτελεί μια μορφή άνθρακα, συνεπώς κάθε άτομο γραφίτη αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, τα οποία καλούνται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Επίσης, 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$, $2p^2$ ατομικά τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα ανθρακικά υλικά. Εφόσον η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του $2p$ υψηλότερου ενεργειακού επιπέδου και του χαμηλότερου $2s$ ενεργειακού επιπέδου στον άνθρακα είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ενέργεια σύνδεσης των χημικών δεσμών, οι ηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις των τεσσάρων αυτών ηλεκτρονίων μπορούν εύκολα να συνδυαστούν μεταξύ τους, μεταβάλλοντας την κατάληψη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών με σκοπό την αύξηση της ενέργειας σύνδεσης των ανθρακικών ατόμων με τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή η ‘μίξη’ των ατομικών τροχιακών καλείται υβριδισμός και συνδέεται άμεσα με τις διάφορες πιθανές ηλεκτρονιακές καταστάσεις που συχνά είναι δυνατόν να παρατηρηθούν σε ένα ανθρακικό άτομο[1].

Ο sp^n υβριδισμός με $n = 1, 2, 3$, προκύπτει από το συνδυασμό ενός $2s$ ηλεκτρονίου με δυο p ηλεκτρόνια. Στον sp υβριδισμό, δύο δεσμοί, σχηματίζουν μία μονοδιάστατη διαμόρφωση αλυσίδας, γνωστή ως ‘καρβύνη’. Ένα τρισδιάστατο υλικό σχηματίζεται ενώνοντας τις καρβυνικές αλυσίδες. Οι καρβύνες αναφέρθηκαν για πρώτη φορά σε δείγματα που βρέθηκαν στον κρατήρα του ηφαιστείου Ries στη Βαυαρία [2], ενώ αργότερα συντέθηκαν με αποϋδρογονοποίηση του ακετυλενίου [3,4]. Στον sp^3 υβριδισμό, τέσσερις δεσμοί ορίζουν ένα κανονικό τετράεδρο και επαρκούν ώστε να σχηματίσουν μία τρισδιάστατη δομή. Είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί, ότι στην sp^2 υβριδοποίηση τα ενωμένα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν μία επίπεδη δομή.

1.2 Ιστορική αναδρομή των τεχνητών αλλότροπων μορφών του άνθρακα

Ο άνθρακας είναι το έκτο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα και βρίσκεται στην κορυφή της τέταρτης Ομάδας. Αποτελεί βασικό στοιχείο της ζωής καθώς και της οργανικής χημείας. Επίσης ο άνθρακας είναι το μόνο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα που εμφανίζει αλλότροπες μορφές, στις οποίες τα άτομα είναι συνδεδεμένα με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς. Αυτές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι, οι ανθρακικές ίνες, τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο. Οι δύο πρώτες είναι φυσικά αλλότροπα, ενώ οι υπόλοιπες παράγονται στο εργαστήριο.

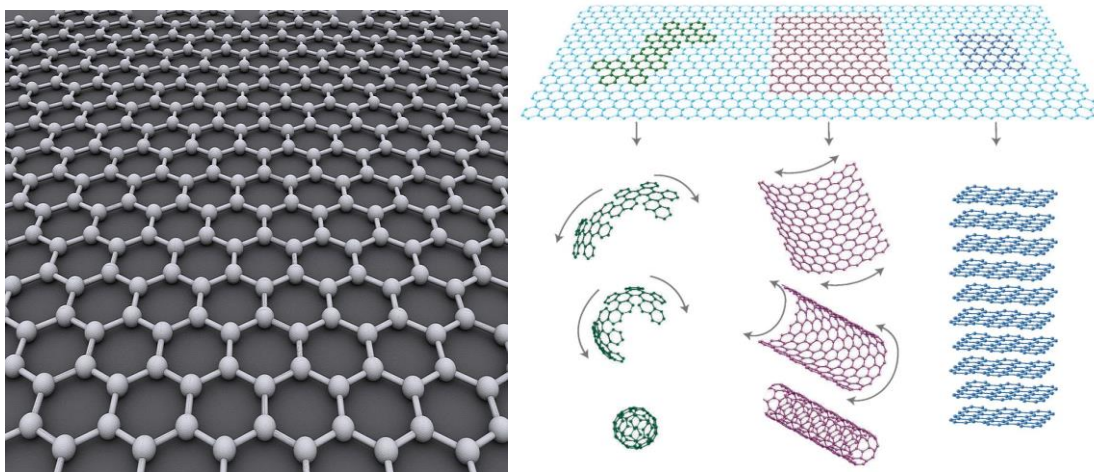
Η νεότερη ιστορία των ινών άνθρακα διαμορφώθηκε από την ανάγκη για την ύπαρξη υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες τόσο κατά τον 19^ο αιώνα όσο και πιο πρόσφατα, μετά τον 2^ο Παγκόσμιο Πόλεμο. Η πρώτη ανθρακική ίνα (carbon fiber) φτιάχτηκε από τον Τόμας Α. Έντισον που σκοπό του είχε να παράγει ένα λεπτό σύρμα για την κατασκευή ενός νέου μοντέλου ηλεκτρικού λαμπτήρα. Ειδικώς επιλεγμένες λεπτές ίνες από μπαμπού, προερχόμενα από το Κιότο της Ιαπωνίας, χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργήσουν ένα σπειροειδές πηνίο που στη συνέχεια πυρολύθηκε, οδηγώντας στον σχηματισμό ενός ανθρακικού αντιστάτη, ο οποίος θερμαινόμενος μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως νέο μοντέλο του ηλεκτρικού λαμπτήρα [5]. Ανάλογες μελέτες πάνω στην παραγωγή ανθρακικών νημάτων έγιναν από τους Schutzenberger και Schutzenberger [6]. Οι εργασίες τους εστιάστηκαν στη μελέτη της ανάπτυξης ανθρακικών νημάτων μέσω χημικής εναπόθεσης ατμού.

Η δεύτερη περίοδος έντονης έρευνας στην ανάπτυξη λειτουργικών ανθρακικών ινών πραγματοποιήθηκε στα μέσα του εικοστού αιώνα, από τις ανάγκες της αεροναυπηγικής βιομηχανίας για σύρματα ανθεκτικά, με υψηλές αντοχές και ελαφριά, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή σύνθετων υλικών χαμηλού βάρους με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Τα τέλη των δεκαετιών του '50 και του '60 ήταν μία περίοδος εντατικής δραστηριότητας για πολλά εργαστήρια ανά τον κόσμο. Ερευνητικές προσπάθειες για την ανάπτυξη σύνθετων ανθρακικών υλικών (bulk synthetic carbon materials) με ιδιότητες που συγκρίνονται με αυτές του μονοκρυσταλλικού γραφίτη, οδήγησαν στην ανάπτυξη του πυρολυτικού γραφίτη υψηλού προσανατολισμού (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) το 1962 από τον Ubbelohde και τους συνεργάτες του [7,8]. Έκτοτε, ο HOPG αποτελεί σημείο αναφοράς στο χαρακτηρισμό των ανθρακικών νημάτων. Εξαιτίας της ανάγκης πολλών εφαρμογών για σύνθεση ανθρακικών νημάτων υψηλότερης κρυσταλλικότητας σε περισσότερο ελεγχόμενες συνθήκες, αναπτύχθηκε η τεχνική καταλυτικής χημικής εναπόθεσης από ατμό (catalytic chemical vapor deposition) [9,10] δημιουργώντας την επιστημονική βάση για την κατανόηση του μηχανισμού και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ανθρακικών νημάτων, τα οποία αναπτύχθηκαν με εναπόθεση από ατμό, στις αρχές της δεκαετίας του '70. [11,12]

1.3 Γενικά χαρακτηριστικά του γραφενίου

Η ανακάλυψη του γραφενίου από τους A. Geim και K. Novoselov το 2004, τους απέφερε το Νόμπελ το 2010. Αποτελεί μία δισδιάστατη δομή η οποία σύμφωνα με τους Landau και Peierls έπρεπε να είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Η επίτευξη όμως της θερμοδυναμικής ισορροπίας πραγματοποιείται στον τρισδιάστατο χώρο με το σχηματισμό αναδιπλώσεων στο γραφένιο [13]. Η συλλογή του έγινε με μηχανική απολέπιση του γραφίτη με τη χρήση Scotch tape. Η περιγραφή των τεχνικών σύνθεσης θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα σε επόμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου

Το γραφένιο αποτελεί μία επίπεδη αλλότροπη μορφή του άνθρακα, όπου τα ανθρακικά άτομα σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς σε ένα επίπεδο. Επίσης μπορούμε να το θεωρήσουμε ως τη βασική συστατική μονάδα από την οποία σχηματίζονται όλες οι άλλες αλλότροπες μορφές του άνθρακα. Όπως βλέπουμε και στην *Εικόνα 1.1* τυλίγοντας ένα φύλλο γραφενίου λαμβάνουμε έναν νανοσωλήνα άνθρακα, ενώ στοιβάζοντας πολλά φύλλα γραφενίου σχηματίζεται η δομή του γραφίτη.



Εικόνα 1.1 Το επίπεδο φύλλο γραφενίου (αριστερά) και οι αλλότροπες μορφές του άνθρακα (δεξιά) [39].

Οι αναδιπλώσεις που παρατηρούνται στο γραφένιο προσδίδουν κέρδος όσον αφορά στην ελαστική ενέργεια αλλά καταστέλλουν τις θερμικές δονήσεις. Εκτός από την θερμοδυναμική ισορροπία οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι αποδείχθηκαν πως αποτελούν και υλικά εξαιρετικής κρυσταλλικής ποιότητας. Η ποιότητα αυτή του εξαγωνικού πλέγματος μπορεί να παρατηρηθεί κατά την κίνηση των φορέων φορτίου, που στο γραφένιο δύναται να ‘ταξιδέψουν’ για πολύ μεγάλες ενδοατομικές αποστάσεις χωρίς να σκεδαστούν. Η ισχυρή φύση του δεσμού μεταξύ των ανθρακικών ατόμων επιβεβαιώνεται και από την έλλειψη εξαρθρώσεων και άλλων ατελειών, οι οποίες αδυνατούν να αναπτυχθούν ακόμα και σε υψηλότερες θερμοκρασίες [15].

Στο γραφένιο, τα 2s ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν με τα 2p_x και 2p_y σχηματίζοντας τρία sp² υβριδισμένα τροχιακά. Η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό τριών δεσμών στους οποίους τα ηλεκτρόνια βρίσκονται εντοπισμένα κατά μήκος του επιπέδου ενώνοντας τα γειτονικά ανθρακικά άτομα και προσδίδουν στο γραφένιο τις εξαιρετικές μηχανικές του ιδιότητες. Τα 2p_z ηλεκτρόνια σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς, τους π δεσμούς, ενώ το ηλεκτρονιακό νέφος κατανέμεται κανονικά στο επίπεδο που ενώνονται τα άτομα άνθρακα. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι ασθενώς συνδεδεμένα στον πυρήνα και για αυτό το λόγο απεντοπισμένα, υπεύθυνα δε, για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου [14].

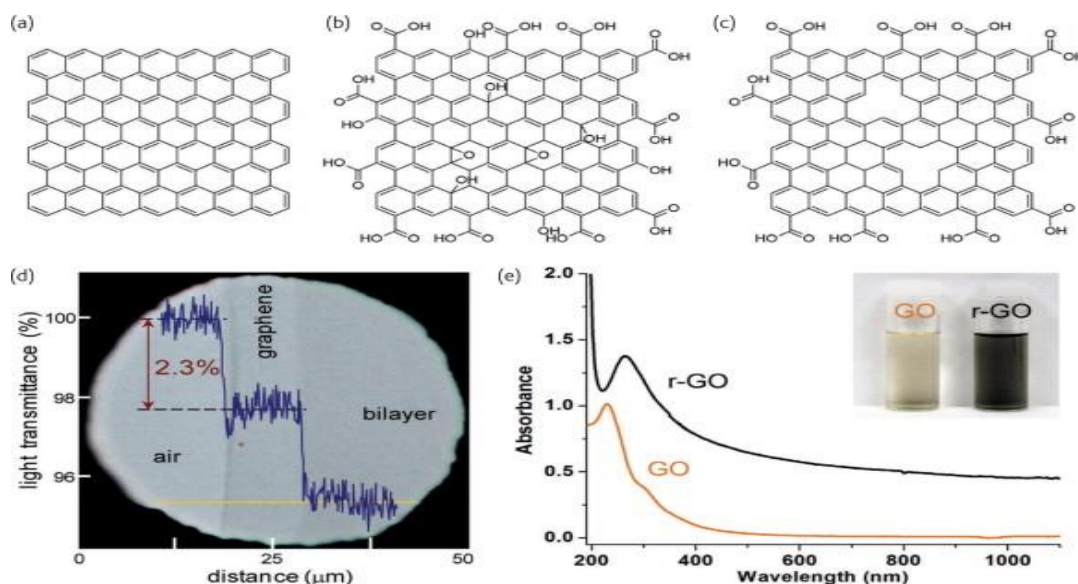
Το γραφένιο αποτελεί ημιαγωγό μηδενικού χάσματος και επιδεικνύει σχετικά απλό ηλεκτρονικό φάσμα, κάτι που μεταβάλλεται θεαματικά με την ύπαρξη τριών και περισσότερων φύλλων γραφενίου, όπου σημειώνεται δραματική αύξηση φορέων και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας αρχίζουν να επικαλύπτονται [15]. Στις διαφορές με τον γραφίτη συγκαταλέγονται: α) οι χημικά εισηγμένες μεταβολές στην επιφάνεια του γραφενίου είναι εξαιρετικά πιο έντονες συγκριτικά με τον γραφίτη, όπου υπάρχει συνεισφορά από τον όγκο του υλικού (bulk), β) αντίθετα με την επίπεδη γεωμετρία του γραφίτη, το γραφένιο παρουσιάζει αναδιπλώσεις κλίμακας νανομέτρων οι οποίες ανάλογα με τη διαμόρφωση τους επηρεάζουν σημαντικά την τοπική αντιδραστικότητα της επιφάνειας, γ) Μόρια και χημικές ενώσεις δύναται να σχηματίσουν δεσμούς και στις δύο πλευρές του γραφενίου καθιστώντας τους πιο σταθερούς από ότι στην περίπτωση που μόνο μία επιφάνεια είναι διαθέσιμη [16].

1.4 Ιδιότητες γραφενίου

Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για το γραφένιο από τομείς όπως η φυσική, η χημεία και η επιστήμη των υλικών οφείλεται στις εξαιρετικές ιδιότητες που εμφανίζει. Πιο συγκεκριμένα, οι φορείς φορτίου στο εξαγωνικό πλέγμα μπορούν να ρυθμίζονται (tuned) συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών σε συγκεντρώσεις της τάξης του $n = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ και να εμφανίζουν κινητικότητα η οποία μπορεί να ξεπεράσει και τα $\mu = 15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Οι παρατηρούμενες τιμές κινητικότητας εξαρτώνται ασθενώς από την θερμοκρασία, κάτι που σημαίνει ότι το μ σε θερμοκρασίες 300K περιορίζεται από σκεδάσεις λόγω των ακαθαρσιών (impurities) και για αυτό μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά φθάνοντας και σε τιμές της τάξης των $\mu = 100000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [15].

Επίσης παρουσιάζει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια που θεωρητικά προσεγγίζει τα $2630\text{m}^2\text{g}^{-1}$ και άριστη θερμική αγωγιμότητα της τάξης των $\sim 5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Το μέτρο του Young που υπολογίστηκε με μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης και μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) παίρνει τιμές, για γραφένιο χωρίς ατέλειες, $\sim 1\text{TPa}$, ενώ η αντοχή σε θραύση υπολογίζεται στα 130GPa . Όσον αφορά στις οπτικές ιδιότητες, είναι σχεδόν διαφανές απορροφώντας περίπου το 2.3% του προσπίπτοντος φωτός, για ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος από το υπέρυθρο έως και το ορατό.

Η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των φύλλων γραφενίου τα οποία 'στοιβάζονται' προσεγγίζοντας ένα τρισδιάστατο [18].



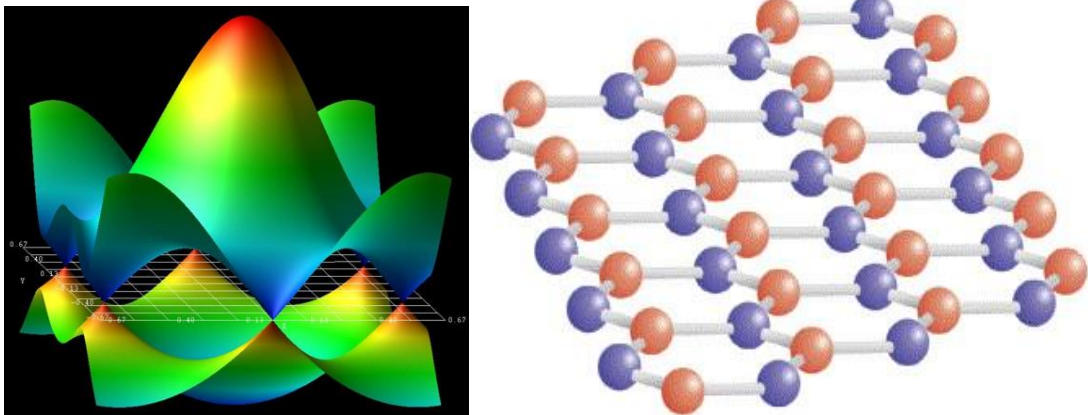
Εικόνα 1.2 Απορρόφηση ενός φύλλου γραφενίου [18]

Εφόσον η πυκνότητα φορέων στο αντοπάριστο γραφένιο είναι σχετικά χαμηλή, η ηλεκτρονική συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα, σύμφωνα με το νόμο Wiedemann-Franz είναι αμελητέα. Η θερμική αγωγιμότητα (κ) του γραφενίου λοιπόν, οφείλεται στην κίνηση των φωνονίων, δηλαδή έχουμε αγωγιμότητα λόγω διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες και βαλλιστική αγωγιμότητα (ballistic conduction) σε αρκούντως χαμηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD), οι οποίες βασίστηκαν στην προσέγγιση Green-Kubo, δείχθηκε μία εξάρτηση, του $\kappa = 1/T$, από τη θερμοκρασία για γραφένιο χωρίς ατέλειες, καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους 100K . Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και η διαμόρφωση του φύλλου του γραφενίου, όπως στην περίπτωση των νανοραβδίων γραφενίου, καθώς και η τραχύτητα των άκρων (roughness of the edges) του φύλλου και η διάμετρος, στην περίπτωση όπου η αγωγιμότητα ορίζεται από τον μηχανισμό της διάχυσης [18].

1.5 Ηλεκτρονική δομή και κβαντικά φαινόμενα στο γραφένιο

(Α) Ενεργειακό φάσμα

Η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου προκύπτει από την προσέγγιση ισχυρού δεσμού (tight-binding) που βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις πρώτων γειτόνων. Η μοναδιαία κυψελίδα του γραφενίου αποτελείται από δύο άτομα, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό δύο κωνικών σημείων σε κάθε ζώνη Brillouin, όπου οι ενεργειακές στάθμες τέμνονται (K και K'). Κοντά σε αυτά τα σημεία η ενέργεια των ηλεκτρονίων εξαρτάται γραμμικά από το κυματάνυσμα, μία συμπεριφορά που εξηγείται βάσει της συμμετρίας. Το σημαντικό στοιχείο του γραφενίου που το καθιστά τόσο σημαντικό για την έρευνα είναι ότι το φάσμα του προσομοιάζει σε αυτό του Dirac για φερμιόνια χωρίς μάζα. Η εξίσωση του Dirac περιγράφει σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια με spin $\frac{1}{2}$, όπως τα ηλεκτρόνια. Η περιγραφή των φορέων φορτίου στο γραφένιο βάσει του φάσματος του Dirac αντί της συνηθισμένης εξίσωσης του Schrodinger για μη σχετικιστικά κβαντικά σωματίδια, προκύπτει από την κρυσταλλική δομή του γραφενίου. Αυτή αποτελείται από δύο ισοδύναμα ανθρακικά υποπλέγματα A και B, όπως βλέπουμε και στην *Εικόνα 1.3* [19].

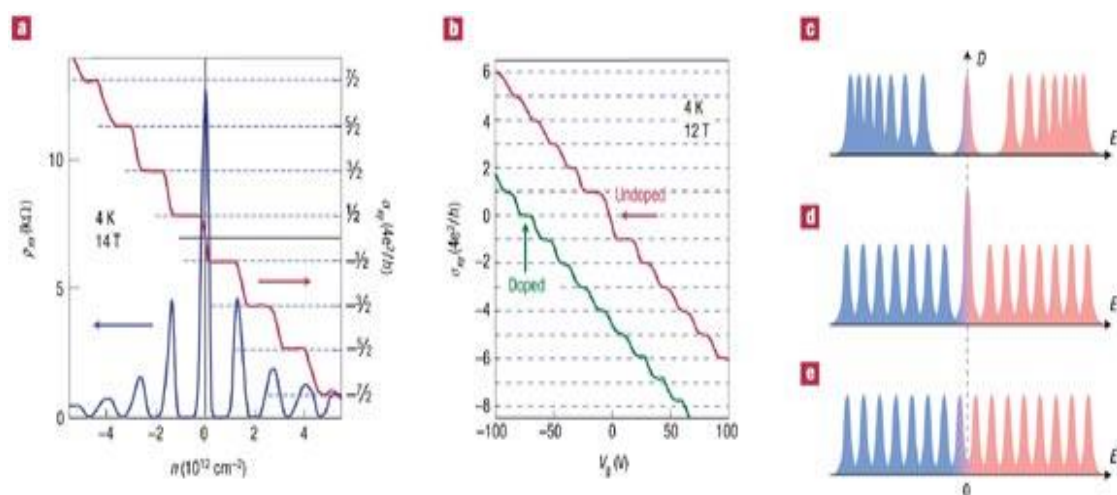


Εικόνα 1.3 Οι κωνικές δομές στο γραφένιο (αριστερά) [21] και τα δύο ανθρακικά υποπλέγματα που σχηματίζουν το δίκτυο του γραφενίου (δεξιά) [19].

Τα κβαντικά άλματα (hopping) των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο υποπλεγμάτων οδηγούν στο σχηματισμό των ενεργειακών ζωνών και η τομή τους στα άκρα της ζώνης Brillouin προάγει τη δημιουργία των κωνικών δομών στο ενεργειακό φάσμα. Σαν αποτέλεσμα τα quasi-σωματίδια του γραφενίου παρουσιάζουν μία γραμμική σχέση διασποράς $E = \hbar k_{\text{F}}$, δηλαδή συμπεριφέρονται σαν να ήταν σχετικιστικά σωματίδια χωρίς μάζα (όπως τα φωτόνια), ενώ το ρόλο της ταχύτητας του φωτός διαδραματίζει σε αυτήν την περίπτωση η ταχύτητα Fermi με $v_{\text{F}} = c/300$. Εξαιτίας της γραμμικότητας του φάσματος, τα σωματίδια στο γραφένιο συμπεριφέρονται διαφορετικά από αυτά στα συμβατικά μέταλλα και ημιαγωγούς, στα οποία το φάσμα περιγράφεται από μία παραβολική σχέση διασποράς [19].

(B) Κβαντικό φαινόμενο Hall

Ένας παράγοντας μέτρησης της ηλεκτρονικής ποιότητας του γραφενίου είναι και το κατά πόσο μπορεί να εμφανίζει το κβαντικό φαινόμενο Hall (QHE) σε θερμοκρασία δωματίου. Ανάμεσα στα πιο θεαματικά φαινόμενα έως τώρα είναι η ύπαρξη δύο QHE, ελάχιστης κβαντικής αγωγιμότητας στο όριο της εξαφάνισης της συγκέντρωσης του πληθυσμού των φορέων φορτίου και ισχυρής καταστολής των κβαντικών φαινομένων συμβολής. Στην *Εικόνα 1.4* βλέπουμε τρεις εκφάνσεις της κβαντικής αυτής συμπεριφοράς (QHE) στο γραφένιο [18]



Εικόνα 1.4 α) Πλάτος του σ_{xy} σε ημιακέραιες τιμές της ποσότητας $4e^2/h$, β) ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall για φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα στο γραφένιο, γ) τρεις τύποι κβάντωσης Landau στο γραφένιο (δεξιά) [15].

Στα αριστερά της εικόνας βλέπουμε μία συνεχή -μη διακοπτόμενη- σκάλα ισοδύναμων βημάτων στην αγωγιμότητα Hall που εξακολουθεί να υφίσταται ακόμα και στο σημείο ουδετερότητας (Dirac point) όπου πραγματοποιείται η εναλλαγή των φορέων από ηλεκτρόνια σε οπές. Η ακολουθία είναι μετατοπισμένη κατά $\frac{1}{2}$ συγκριτικά με το κλασσικό κβαντικό φαινόμενο Hall έτσι ώστε $\sigma_{xy} = \pm 4e^2/h (N+1/2)$, όπου N ο δείκτης της στάθμης Landau. Το φαινόμενο Hall στο γραφένιο χαρακτηρίζεται ως ‘ημιακέραιο’ για να τονίσει όχι μόνο τη μετατόπιση κατά $\frac{1}{2}$ αλλά και το γεγονός ότι παρότι δεν είναι ένα νέο κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall δεν είναι ούτε και το κλασσικό. Η ύπαρξη μίας κβαντισμένης στάθμης στην περιοχή μηδενικής ενέργειας και η οποία μοιράζεται εξίσου σε ηλεκτρόνια και οπές όπως βλέπουμε και στην *Εικόνα 1.4* είναι η εξήγηση αυτής της ‘ανώμαλης’ συμπεριφοράς [15].

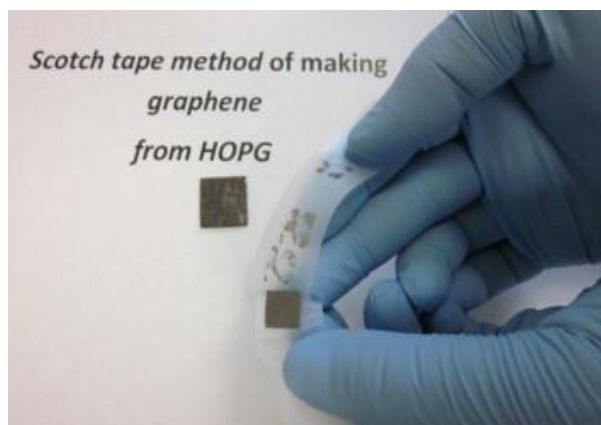
1.6 Μέθοδοι σύνθεσης

Η εξερεύνηση των εξαιρετικών ιδιοτήτων του δισδιάστατου αυτού υλικού ιδιαίτερα όσον αφορά στην επιφάνεια του έχει ολοκληρωθεί σε μεγάλο βαθμό, όμως η χημεία του γραφενίου παραμένει ένας τομέας της έρευνας που βρίσκεται ακόμα σε σχετικά πρώιμα στάδια. Από τις μέχρι τώρα ανακαλύψεις συμπεραίνουμε πως παρόμοια με το γραφίτη, μπορεί να απορροφά και να προσροφά μόρια και ενώσεις. Ασθενώς συνδεδεμένα μόρια συχνά δρουν ως δότες ή αποδέκτες και κυρίως επιφέρουν αλλαγές στη συγκέντρωση των φορέων, τέτοιες ώστε το γραφένιο να χαρακτηρίζεται πάντα ως υψηλά αγώγιμο. Άλλες ενώσεις όπως τα H^+ , OH^- , συντελούν στη δημιουργία εντοπισμένων ενδοχασματικών καταστάσεων κοντά στο σημείο ουδετερότητας κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό παράγωγων μικρής αγωγιμότητας όπως το οξειδίο του γραφενίου (graphene oxide) [15].

Όπως και στους νανοσωλήνες άνθρακα και σε άλλα νανοϋλικά, το σημαντικό εμπόδιο για τη σύνθεση και επεξεργασία μεγάλης ποσότητας γραφενίου, είναι η συσσωμάτωση που επιδεικνύουν τα γραφιτικά υμένα. Τα φύλλα γραφενίου στην περίπτωση που δεν διαχωριστούν και διασπαρθούν σωστά, τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα τα οποία πλησιάζουν τη δομή του γραφίτη, μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Μεταξύ των πιο συνηθισμένων τεχνικών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση του γραφενίου συγκαταλέγονται οι εξής: α) μηχανική απολέπιση σε διάλυμα, β) παρεμβολή (intercalation) μικρών μορίων με μηχανική απολέπιση ανάμεσα στα φύλλα γραφίτη, γ) Χημική εναπόθεση από ατμό (Chemical Vapour Deposition, CVD) και οι παραλλαγές του, δ) Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες και τέλος ε) σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών [20]. Παρακάτω ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή της κάθε μεθόδου με σκοπό την καλύτερη κατανόηση των τεχνικών παρασκευής του γραφενίου.

A) Μηχανική απολέπιση σε διάλυμα

Η μηχανική απολέπιση αποτελεί μία απλή διαδικασία όπου χρησιμοποιείται εμπορικά διαθέσιμος πυρολυτικός γραφίτης υψηλού προσανατολισμού (HOPG) και εγχαράσσεται (ξηρή εγχάραξη) σε πλάσμα οξυγόνου. Στη συνέχεια μεταφέρεται στην επιφάνεια ενός φωτοπολυμερούς (photoresist) και με τη βοήθεια μίας ταινίας Scotch απολεπίζεται όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 1.5*. Οι νιφάδες που παραμένουν τελικά στο φωτοπολυμερές πλένονται με ακετόνη και μεταφέρονται σε ένα δισκίο πυριτίου. Αυτές οι νιφάδες περιλαμβάνουν από ένα έως μερικά φύλλα γραφενίου. Παρότι αυτή η προσέγγιση ακολουθήθηκε από τους Geim και Novoselov και οδήγησε σε σημαντικές ανακαλύψεις αδυνατεί να εφαρμοσθεί εμπορικά λόγω της μικρής δυνατότητας παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων [20].



Εικόνα 1.5 Η μέθοδος απολέπισης μέσω ταινίας (αριστερά). [20]

Η χρήση χημικών μεθόδων για την απολέπιση του γραφίτη χρησιμοποιείται συχνά, όμως οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται πιθανόν να εισάγουν ατέλειες στο ανθρακικό δίκτυο μεταβάλλοντας τις ιδιότητες του γραφενίου. Επομένως οι τεχνικές αυτές είναι χρήσιμες μόνο αν διατηρούν το δομικό και ηλεκτρονικό προφίλ του γραφενίου.

Β) Παρεμβολή μικρών μορίων με μηχανική απολέπιση ανάμεσα στα φύλλα γραφίτη

Η συσσωμάτωση που παρατηρείται στα φύλλα γραφενίου μπορεί να αποφευχθεί με την εισαγωγή μικρών ενώσεων ανάμεσα στα φύλλα του γραφίτη είτε με μη ομοιοπολική πρόσδεση μορίων ή πολυμερών στην επιφάνεια των δομών σχηματίζοντας έτσι σύμπλοκα παρεμβολής στο γραφίτη (Graphite intercalated compounds). Στα σύμπλοκα αυτά τα γραφιτικά επίπεδα παραμένουν αναλλοίωτα κατά την εισαγωγή των παρεμβαλλόμενων στοιχείων. Κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ του γραφίτη και των ενώσεων μέσω μεταφοράς φορτίου, η ηλεκτρική αγωγιμότητα στο επίπεδο της επιφάνειας γενικά αυξάνεται, όμως όταν οι χημικές ενώσεις προσδένονται ομοιοπολικά όπως στην περίπτωση των οξειδίων, η αγωγιμότητα μειώνεται καθώς το sp^2 ανθρακικό πλέγμα καταστρέφεται. Το πρώτο τέτοιο σύμπλοκο ή όπως ονομάζεται ‘επεκταμένος’ γραφίτης (expandable graphite), παρουσιάστηκε από τον Schafhautl το 1841 ενώ μελετούσε τις συμπεριφορά κρυσταλλικών νιφάδων γραφίτη σε διάλυμα θεικού οξέως. Όπως αποδείχθηκε το θεικό οξύ είναι ο αποτελεσματικότερος διαλύτης και δημιουργεί τις καλύτερες συνθήκες για η λήψη επεκταμένου γραφίτη με χρήση υπερήχων (sonication) [20].

Γ) Χημική εναπόθεση από ατμό (CVD)

Εκτός από τη χρήση μηχανικής ή χημικής απολέπισης, συνεχώς αναπτυσσόμενη είναι και η χρήση της χημικής εναπόθεσης από ατμό. Αποτελεί μία τεχνική η οποία δύναται να χρησιμοποιηθεί για μαζικότερη παραγωγή ενός μέχρι και λίγων λεπτών υμενίων γραφενίου. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια σύνθεσης γραφενίου με CVD αναφέρθηκε το 2006 από τον Somani, πάνω σε επιφάνεια νικελίου. Μία τυπική διαδικασία CVD περιλαμβάνει τη διάλυση του άνθρακα στην επιφάνεια υποστρώματος νικελίου ακολουθούμενη από κατακρήμνιση του

άνθρακα πάνω στο υπόστρωμα με ψύξη του νικελίου. Το υπόστρωμα τοποθετείται έπειτα σε έναν θάλαμο CVD που βρίσκεται υπό κενό (10^{-3} Torr) και σε θερμοκρασία μικρότερη των 1000°C , ενώ πραγματοποιείται ροή αερίου υδρογονανθράκων. Το πάχος και η κρυσταλλικότητα του τελικού προϊόντος καθορίζεται από το ρυθμό ψύξης και τη συγκέντρωση του άνθρακα που αρχικώς διαλύεται στην επιφάνεια του καταλυτικού υποστρώματος. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του γραφενίου διαδραματίζει φυσικά και το είδος του υδρογονάνθρακα που θα χρησιμοποιηθεί στο θάλαμο [20].

Μία άλλη μέθοδος CVD που χρησιμοποιείται είναι αυτή με συνεισφορά πλάσματος (PECVD), η οποία δίνει τελικά προϊόντα μεγάλου πάχους. Σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μεθάνιο (CH_4) σε ατμόσφαιρα H_2 και πίεση της τάξης των 12Pa. Ο μηχανισμός ανάπτυξης περιγράφεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ δύο διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα. Της εναπόθεσης του γραφενίου μέσω της επιφανειακής διάχυσης των ανθρακικών σωματιδίων από το πρόδρομο αέριο και της εγχάραξης που προκαλείται από τη ροή υδρογόνου. Η κάθετη διαμόρφωση που έχουν τα προκύπτοντα φύλλα γραφενίου, που παράγονται με αυτή τη μέθοδο, οφείλεται στη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου που αναπτύσσεται μέσα στο πλάσμα [20].

Δ) Θερμική αποσύνθεση πάνω σε καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και άλλες επιφάνειες

Η παραγωγή γραφίτη, μέσω ανόπτησης σε υπερυψηλό κενό της επιφάνειας του καρβιδίου του πυριτίου, αποτελεί μία σημαντική προσέγγιση ειδικά για την βιομηχανία των ημιαγωγών καθώς τα προϊόντα που λαμβάνονται δεν χρειάζεται να μεταφερθούν σε άλλη επιφάνεια ώστε να ενσωματωθούν σε διατάξεις. Όταν το υπόστρωμα SiC θερμαίνεται σε υπερυψηλό κενό, άτομα πυριτίου εξαχνώνονται από την επιφάνειά του. Η απομάκρυνση των ατόμων πυριτίου επιτρέπει στα ανθρακικά άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια να αλληλεπιδράσουν σχηματίζοντας φύλλα γραφενίου. Το πάχος αυτών των φύλλων εξαρτάται από το χρόνο ανόπτησης και τη θερμοκρασία. Ο σχηματισμός λίγων φύλλων γραφενίου συνήθως απαιτεί μερικά λεπτά ανόπτησης στους 1200°C . Παρά τα προτερήματα χρήσης αυτής της μεθόδου όμως υπάρχουν και ορισμένα εμπόδια που οφείλουν να ξεπεραστούν. Για παράδειγμα, η δυσκολία να ελεγχθεί πλήρως το πάχος των υμενίων που παράγονται, όπως επίσης και ο διαφορετικός επιταξιακός ρυθμός ανάπτυξης μεταξύ της πυριτικής και της ανθρακικής πλευράς του SiC (Si-face & C-face).

Παρόμοιες μέθοδοι εφαρμόστηκαν και σε άλλες μεταλλικές επιφάνειες όπως η (0001) διεύθυνση κρύσταλλων Ρουθηνίου (Ru) όπου η χρήση υπερυψηλού κενού για την παραγωγή επιταξιακών φύλλων γραφενίου, οδήγησε στην ανάπτυξη μακροσκοπικών μόνο-κρυσταλλικών περιοχών. Άλλες μεταλλικές επιφάνειες που χρησιμοποιούνται είναι οι : Ir, Ni, Co, Pt. [20].

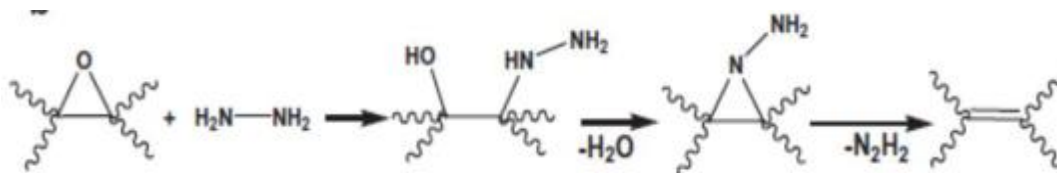
Ε) Απολέπιση σε υγρή φάση του γραφίτη σε οργανικούς διαλύτες

Η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης βασίζεται στο γεγονός ότι η επιφανειακή τάση του γραφίτη και του εκάστοτε διαλύτη που χρησιμοποιείται είναι της ίδιας τάξης (mJ/m^2), με

αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η απολέπιση του γραφίτη σε μερικά ή ακόμα και ένα φύλλο γραφενίου. Στους διαλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί συγκαταλέγονται το NMP (N-methylpyrrolidone), το DMA (N, N-Dimethylacetamide), το GBL (γ-butyrolactone) και το DMEU (1,3-dimethyl-2-imidazolidinone). Συνοπτικά, η διαδικασία περιλαμβάνει την ανάμιξη μικροποσότητας γραφίτη με τον διαλύτη και ακολούθως εφαρμογή λουτρού υπερήχων για μεγάλα χρονικά διαστήματα κατά τα οποία τα γραφίτικά φύλλα αποκολλούνται. Στη συνέχεια, τα συσσωματώματα που σχηματίζονται μπορούν να απομακρυνθούν με τη χρήση φυγοκέντρισης σε χαμηλές στροφές. Στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής εντοπίζεται η δυνατότητα παραγωγής γραφενίου υψηλής ποιότητας καθώς και η απουσία ατελειών στο ανθρακικό δίκτυο. Παρόλα αυτά, οι συγκεντρώσεις που λαμβάνονται με την παρούσα μέθοδο είναι ακόμα αρκετά μικρές, της τάξης των 0.01mg/mL συγκέντρωση η οποία μπορεί να αυξηθεί με περαιτέρω επεξεργασία [21].

ΣΤ) Σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών

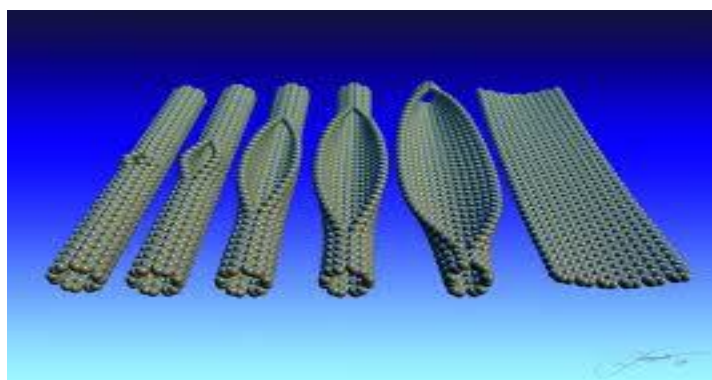
Η σύνθεση του γραφενίου μέσω χημικών διεργασιών περιλαμβάνει την αρχική παρασκευή του οξειδίου του γραφίτη (GO) με τη χρήση της μεθόδου των Hummers-Offeman, η οποία περιλαμβάνει την ανάμιξη του γραφίτη σε διάλυμα θειικού οξέως (H_2SO_4), νιτρικού νατρίου (NaNO_3) και υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4). Σε αντίθεση με το αμιγές γραφένιο, η επιφάνεια του οξειδίου του γραφίτη είναι ισχυρά τροποποιημένη με ομάδες υδροξυλίων πάνω στο sp^3 υβριδισμένο ανθρακικό πλέγμα και με καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες προσδεσμένες στις άκρες των sp^2 ανθρακικών ατόμων. Για αυτό το λόγο το οξείδιο του γραφίτη είναι μία ιδιαίτερα υδρόφιλη δομή η οποία με κατάλληλη τροποποίηση μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό οξειδίου του γραφενίου. Παρά το γεγονός ότι οξείδιο του γραφίτη και οξείδιο του γραφενίου μοιράζονται παρόμοιες χημικές ιδιότητες όσον αφορά στις επιφανειακά προσδεσμένες ομάδες που κατέχουν, η δομή τους διαφέρει σημαντικά. Το οξείδιο του γραφενίου είναι ένα μονοστρωματικό υλικό, που προκύπτει από την απολέπιση του οξειδίου του γραφίτη. Επαρκώς ικανοποιητικά διαλύματα αιωρημάτων κολλοειδούς οξειδίου του γραφενίου λαμβάνονται ύστερα από τη χρήση λουτρού υπερήχων, δίνοντας ομογενείς και σταθερές δομές. Το οξείδιο του γραφενίου εξαιτίας του κατεστραμμένου ανθρακικού πλέγματος χαρακτηρίζεται ως μονωτικό υλικό και εμφανίζει σημαντικό αριθμό ατελειών και παραμορφώσεων, οι οποίες μπορούν να αντιστραφούν και να επαναφέρουν την αγωγιμότητα του υλικού σε υψηλά επίπεδα, με χρήση αναγωγικών μέσων, όπως βλέπουμε και στο Σχήμα 1.6. Η χρήση της υδραζίνης (hydrazine) ως ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, αποδεικνύεται ιδιαίτερα αποδοτική καθώς δεν αντιδρά με το νερό και δημιουργεί πολύ λεπτά υμένα γραφίτη. Η απομάκρυνση των μορίων οξυγόνου κατά την αναγωγή καθιστά το οξείδιο του γραφενίου λιγότερο υδρόφιλο [20].



Σχή

μα 1.6 Προτεινόμενη οδός της αναγωγικής διαδικασίας [20].

Μία άλλη προσέγγιση λήψης του οξειδίου του γραφενίου είναι η προσφορά θερμότητας, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η απομάκρυνση των υδροξυλομάδων από την επιφάνεια του. Διάφορες χημικές οδοί έχουν ακολουθηθεί κατά καιρούς με σημαντικότερους τη χρήση υδροκινόνης, αέριου υδρογόνου και ισχυρών αλκαλικών διαλυμάτων. Τα τελευταία χρόνια νέες μέθοδοι έχουν προκύψει και διαφέρουν αρκετά από τις προαναφερθείσες. Σε αυτές περιλαμβάνονται το ‘ξετύλιγμα’ των νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση εγχάραξης με πλάσμα σε ροή Αργού (Ar) όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 1.7*.



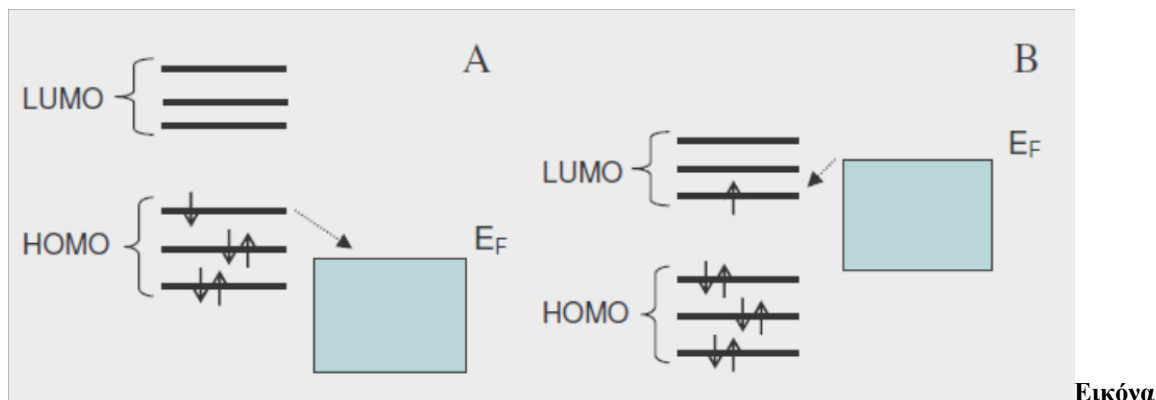
Εικόνα 1.7 Η διαδικασία του ‘ξετύλιγματος’ των νανοσωλήνων άνθρακα για την παραγωγή γραφενίου.[22]

1.7 Εφαρμογές και προοπτικές αγοράς γραφενίου

Εφαρμογές

Εξαιτίας της μοναδικής ενεργειακής δομής του, οι φορείς στο γραφένιο δύναται να εναλλάσσονται συνεχώς μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Οι πειραματικές τιμές της κινητικότητας (επίδρασης πεδίου) των φορέων στο γραφένιο, προκύπτουν πως είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερες από ότι στην περίπτωση του πυριτίου. Η μαζική παραγωγή τρανζίστορ γραφενίου, που βασίζονται σε γραφένιο πάνω σε επιφάνεια χαλκού, προτάθηκε σαν μίας μέθοδος παραγωγής μεγάλης κλίμακας σειρών από τρανζίστορ με ομοιόμορφες ηλεκτρικές ιδιότητες. Ένα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου υψηλών συχνοτήτων που λειτουργεί μέχρι τα 26GHz παρουσιάστηκε πρόσφατα χρησιμοποιώντας την γεωμετρία top gate.

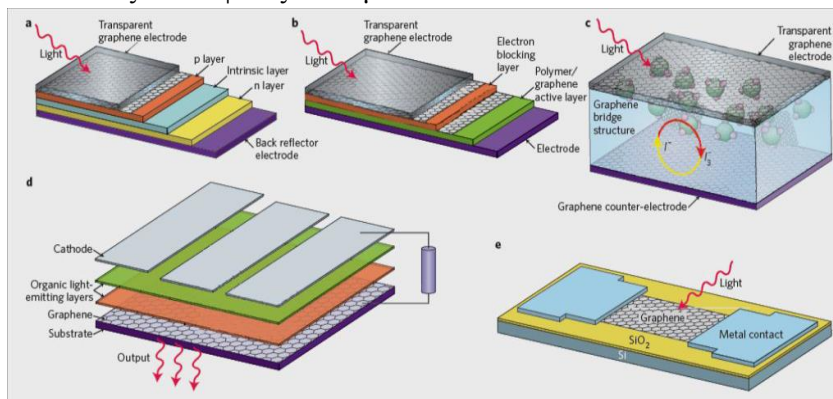
Επίσης, η μεταβολή της αγωγιμότητας λόγω εκτεταμένης προσρόφησης ενώσεων στην επιφάνεια του, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και ο χαμηλός θόρυβος Johnson καθιστούν το γραφένιο ένα ιδανικό υλικό για την ανίχνευση διαφόρων αερίων και βιομορίων [18]. Η μεταφορά φορτίου (charge transfer) μεταξύ της ένωσης και της επιφάνειας του γραφενίου θεωρείται υπεύθυνη για τη χημική απόκριση της ανίχνευσης, όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 1.8*.



1.8 Μεταφορά φορτίου μεταξύ των LUMO και HOMO καταστάσεων και της επιφάνειας του γραφενίου [23].

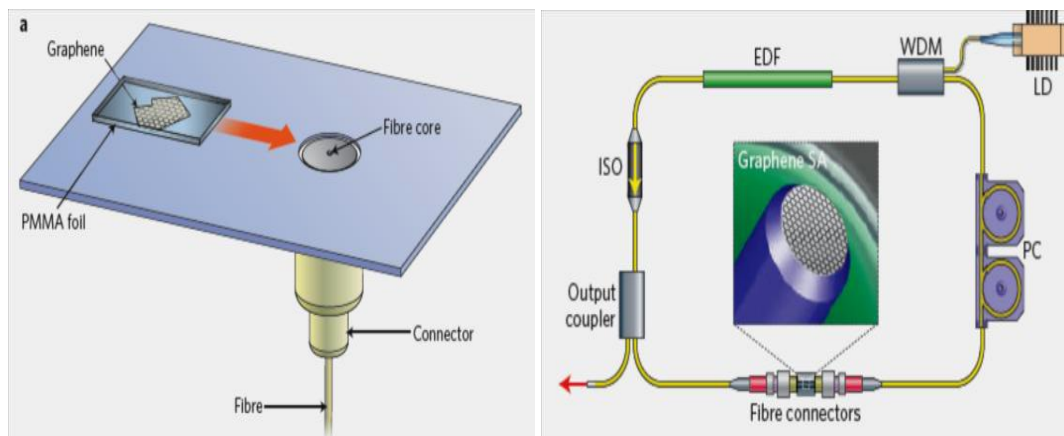
Καθώς μία ένωση προσροφάται στην επιφάνεια του γραφενίου, στην περιοχή προσρόφησης πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου, με την ένωση να δρα ως δότης ή αποδέκτης, μεταβάλλοντας έτσι το επίπεδο της στάθμης Fermi, αλλάζοντας την πυκνότητα των φορέων και τελικά την ηλεκτρική αντίσταση του υλικού. Το γραφένιο μπορεί να λειτουργήσει ως μία επιφάνεια αλληλεπίδρασης με σκοπό την ανίχνευση ενός βακτηρίου ή ακόμα και μορίων DNA και πρωτεϊνών [18].

Επίσης, η δισδιάστατη φύση του γραφενίου και η μεγάλη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζει το κάνουν ένα υποψήφιο υλικό ακόμα και για την κατασκευή επαναφορτιζόμενων μπαταριών ιόντων Λιθίου, διατάξεων αποθήκευσης υδρογόνου, ενίσχυση σύνθετων υλικών που χρησιμοποιούν πολυμερικές μήτρες, οργανικών και ανόργανων ηλιακών κυψελών όπως φαίνεται στην *Εικόνα 1.9* καθώς και κυψέλες καυσίμων.



Εικόνα 1.9 Παραδείγματα εφαρμογής γραφενίου σε α)ανόργανες, β)οργανικές, γ) χρώμο-ευαισθητοποιημένες (dye-sensitized) ηλιακές κυψέλες, δ)οργανικά LED και ε)φωτοανιχνευτές [24].

Τα τελευταία χρόνια, σημαντικές προσπάθειες έχουν γίνει με σκοπό την ολοκλήρωση (integration) του γραφενίου σε διατάξεις laser για τεχνικές εγκλείδωσης ρυθμού (mode-locking) όπως βλέπουμε και στην *Εικόνα 1.10* (δεξιά), κορέσιμους απορροφητές (saturable absorbers), μετασχηματιστές οπτικών συχνοτήτων (optical frequency converters) και λέιζερ που λειτουργούν σε Terahertz συχνότητες.



Εικόνα 1.10 Διαδικασία εισαγωγής ενός φύλλου γραφενίου σε ένα fiber laser (αριστερά), ενσωμάτωση του γραφενίου ως κορέσιμος απορροφητή σε ένα mode locked fiber laser (δεξιά) [24].

Προοπτικές αγορές γραφενίου

Το έντονο ενδιαφέρον που έχει συγκεντρώσει το γραφένιο για χρήση σε πληθώρα εφαρμογών, το καθιστά ένα από τα πλέον σημαντικά υλικά προς έρευνα, όπως αυτό προκύπτει από τον αριθμό των δημοσιεύσεων που αφορούν στο γραφένιο κατά το 2010-2014. Συγκεκριμένα εμφανίσθηκαν περισσότερες από 500 πατέντες και 4000 άρθρα για το γραφένιο, ενώ η ζήτηση για εφαρμογές αυξήθηκε κατακόρυφα σε ποσοστά της τάξης των 5000%. Αρκετές εταιρίες σύνθεσης γραφενίου έχουν κάνει την εμφάνισή τους όπως οι Vorbeck, Graphene Laboratories και Graphene Industries οι οποίες συνεργάζονται με τα Πανεπιστήμια Princeton, Columbia και University of Manchester αντίστοιχα. Επίσης 340 τόνοι ανθρακικών υλικών παράχθηκαν το 2008, ενώ αναμένεται αυτή η ποσότητα να προσεγγίσει τους 9300 τόνους παρουσιάζοντας έναν ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης της τάξης του 67%. Η συμπεριφορά αυτή της αγοράς άνθρακα οφείλεται στον όλο και συχνότερη χρήση τόσο των ανθρακικών υλικών γενικότερα όσο και του γραφενίου. Οι εξαιρετικές του ιδιότητες αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την συνεχιζόμενη ανάπτυξη των εφαρμογών του. Όμως δεν θα πρέπει να αμελούμε ότι διάφοροι τομείς όπως η χημεία του και η ομογενής διασπορά του σε διάφορους διαλύτες καθώς και η διαχείριση του κατά τη χρήση σε εφαρμογές, οφείλουν να διερευνηθούν περαιτέρω με σκοπό τη καλύτερη κατανόηση της φύσης αυτού του υλικού [25].

Κεφάλαιο 2^ο

-Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs) και διοξείδιο τιτανίου TiO_2 -

2.1 Εισαγωγικά

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs) ορίζονται ως μέθοδοι οξείδωσης σε υδάτινη φάση, που βασίζονται στην μεσολάβηση ισχυρά οξειδωτικών ειδών όπως είναι (κυρίως αλλά όχι αποκλειστικά) οι ρίζες υδροξυλίου με τέτοιους μηχανισμούς που οδηγούν στην καταστροφή του εκάστοτε ρύπου. Τα τελευταία τριάντα χρόνια, η έρευνα και γενικότερα η ανάπτυξη πάνω στον τομέα των AOPs, έχει επεκταθεί σε μεγάλο βαθμό κυρίως για τους εξής δύο λόγους, (α) την ποικιλία των τεχνολογιών που εμπλέκονται και (β) το εύρος των εφαρμογών τους.

Στις προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, περιλαμβάνονται τόσο η ετερογενής όσο και η ομογενής φωτοκατάλυση που βασίζονται στην ακτινοβολία που προσεγγίζει την υπεριώδη (UV) ή την ορατή ηλιακή ακτινοβολία, την ηλεκτρόλυση, την οζονόλυση, το οξειδωτικό Fenton, την σονόλυση και την υγρή οξείδωση, καθώς και τις λιγότερο διαδεδομένες αλλά εν εξελίξει μεθόδους όπως είναι η ιονισμένη ακτινοβολία και τα μικροκύματα.

Παρόλο που οι διεργασίες αυτές έχουν ως πεδίο εφαρμογής κυρίως την επεξεργασία του νερού και των λυμάτων, έχουν χρησιμοποιηθεί και σε άλλους τομείς όπως είναι στην επεξεργασία υπόγειου ύδατος, την λυματολάσπη, την αποκατάσταση εδαφών, την παραγωγή υπερκάθολου νερού, την επεξεργασία πτητικών οργανικών συστατικών καθώς και στον έλεγχο οσμών.

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης, μπορούν να εφαρμοστούν είτε μεμονωμένα είτε σε συνδυασμό με άλλες φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες. Οι συνδυασμένες τεχνικές είναι πιο αποτελεσματικές και συνήθως οδηγούν σε αποτελεσματικότερη επεξεργασία. Οι AOPs μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο στάδιο της προεπεξεργασίας για την μετατροπή αρχικά βιοανθεκτικών συστατικών σε πιο εύκολα βιοαποδομήσιμα ενδιάμεσα, ακολουθούμενες από επιπλέον βιολογική επεξεργασία. Στην περίπτωση εκροών που περιέχουν βιοαποδομήσιμα κλάσματα, η βιολογική προεπεξεργασία, ακολουθείται από χημική επεξεργασία η οποία μπορεί να είναι αποτελεσματική εφόσον τα βιοαποδομήσιμα συστατικά έχουν ήδη απομακρυνθεί και επομένως δεν συναγωνίζονται για το χημικό οξειδωτικό μέσο.

Η οξείδωση ορισμένων ενώσεων μπορεί να χαρακτηριστεί από το βαθμό της αποικοδόμησης των τελικών προϊόντων οξείδωσης ως εξής:

1. *Πρωτογενής αποικοδόμηση* (Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης)
2. *Αποδεκτή αποικοδόμηση* (defusing) (Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης στο βαθμό εκείνο που μειώνεται η τοξικότητα)

3. *Μέγιστη αποικοδόμηση* (ανοργανοποίηση, mineralization) (Μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε ανόργανο CO₂)
4. *Μη αποδεκτή αποικοδόμηση* (fusing) (Μεταβολή στη δομή της αρχικής ένωσης που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τοξικότητας) [26].

2.2 Θεωρία των AOPs

Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης αφορούν, όπως προαναφέρθηκε, τον σχηματισμό ισχυρά οξειδωτικών ειδών, με σκοπό την καταστροφή του εκάστοτε ρύπου. Οι διεργασίες αυτές βασίζονται κατά κύριο λόγο στον σχηματισμό ελεύθερων ριζών υδροξυλίου ως ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα, αλλά και σε άλλες ελεύθερες ρίζες όπως είναι αυτές του υπεροξειδίου (hydroxyl radicals, O₂[·]) και του υπερυδροξυλίου (perhydroxyl radicals, HO₂[·]). Οι διεργασίες αυτές χρησιμοποιούνται τόσο για την καταστροφή οργανικών ή ανόργανων ρύπων, όσο και για την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών.

Πίνακας 1 Σύγκριση του δυναμικού οξείδωσης διαφόρων οξειδωτικών μέσων

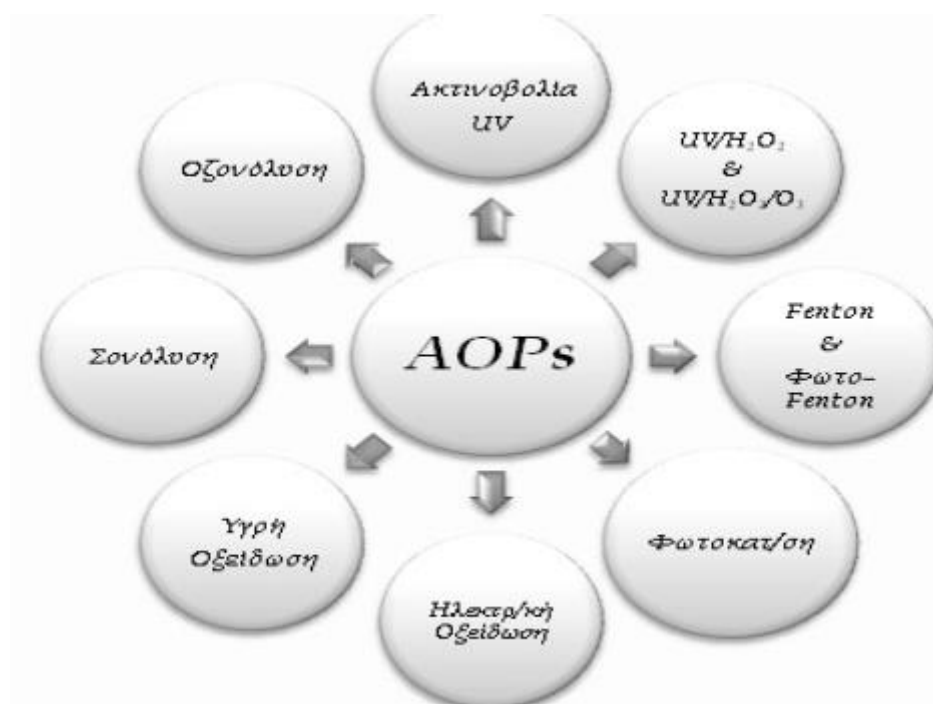
Οξειδωτικό Μέσο	Δυναμικό Οξείδωσης (volt)
Φθόριο, F ₂	3,053
Ρίζες υδροξυλίου, HO	2,80
Όζον, O ₃	2,076
Υπεροξείδιο υδρογόνου, H ₂ O ₂	1,776
Ρίζες υπεροξειδίου HO ₂	1,70
Υπερμαγγανικά ιόντα, MnO ₄ ⁻	1,507
Υποχλωριώδες οξύ, HClO	1,482
Χλώριο, Cl ₂	1,36
Οξυγόνο, O ₂	1,229

Η ρίζα υδροξυλίου αντιδρά με τα διαλυτά συστατικά, εκκινώντας μία σειρά αντιδράσεων οξείδωσης. Πρόκειται για ιδιαίτερα οξειδωτικά σώματα τα οποία, αντιδρούν με οργανικές ενώσεις αποσπώντας H[·] και δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Οι τελευταίες προκαλούν οξειδωτικές, θερμικές αντιδράσεις, οι οποίες τελικά οδηγούν στην πλήρη μετατροπή των οργανικών ενώσεων σε CO₂, H₂O και ανόργανα άλατα. Οι ρίζες υδροξυλίου δεν είναι επιλεκτικές, μπορούν να δράσουν σε κανονική θερμοκρασία και πίεση και είναι ικανές να οξειδώσουν σχεδόν όλες τις υπάρχουσες ανηγμένες ενώσεις χωρίς κάποιο περιορισμό στην κλάση ή στην ομάδα των ενώσεων σε αντίθεση με άλλα οξειδωτικά. Στις AOPs οι ενώσεις των υγρών αποβλήτων αποδομούνται και συγκεντρώνονται ή μεταφέρονται σε άλλη φάση.

Δεν παράγονται δευτερογενή απόβλητα και επομένως δεν υπάρχει η ανάγκη για διάθεση ή αναγέννηση υλικού.

Η ευρεία χρήση των AOPs τα τελευταία χρόνια οφείλεται στους παρακάτω λόγους:

- (α) Προκαλούν την καταστροφή οργανικών μικρορύπων στο νερό και στα υγρά απόβλητα (π.χ. υπολείμματα φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικές ενώσεις)
- (β) Ικανές στην απομάκρυνση μη βιοδιασπώμενων οργανικών ενώσεων που περιέχονται συνήθως σε βιομηχανικά απόβλητα (π.χ. απόβλητα ελαιοτριβείων, βαφείων, χαρτοβιομηχανίας, φαρμακοβιομηχανίας, διυλιστηρίων)
- (γ) Προκαλούν την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών, αποφεύγοντας έτσι την χρήση χλωρίου και τέλος
- (δ) Προκαλούν την οξείδωση ή την αναγωγή τοξικών βαρέων μετάλλων ή μεταλλοειδών σε λιγότερο τοξικά ιόντα [π.χ. $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$, $\text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)}$]



Σχήμα 2.1 Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (AOPs) [29]

2.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των AOPs

Τα πλεονεκτήματα των προηγμένων διεργασιών οξείδωσης είναι τα ακόλουθα:

- ✓ Συντελούν στην επίλυση και όχι στην μεταφορά του προβλήματος
- ✓ Η μη επιλεκτική προσβολή των διαφόρων οργανικών ρύπων από τις ρίζες υδροξυλίου, επιτρέποντας την **εφαρμογή των AOPs** σε όλα σχεδόν τα είδη αποβλήτων που περιέχουν οργανικούς ρύπους.

- ✓ Η προεπεξεργασία των λυμάτων με κάποιες από τις προηγμένες τεχνολογίες οξείδωσης διευκολύνει την βιολογική επεξεργασία που ακολουθεί, λόγω της δημιουργίας βιοαποδομήσιμων προϊόντων, αλλά και εξαιτίας της μείωσης σε πολλές περιπτώσεις της τοξικότητας των λυμάτων.
- ✓ Η προεπεξεργασία των λυμάτων, καθιστά μεθόδους όπως η αντίστροφη ώσμωση και ιοντοανταλλαγή κατά πολύ οικονομικότερες, λόγω της αποτροπής δημιουργίας συσσωματωμάτων οργανικής ύλης.
- ✓ Χρησιμοποιούν αντιδραστήρια φιλικότερα προς το περιβάλλον
- ✓ Συντελούν στην δραστική μείωση της παραγόμενης λάσπης στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.
- ✓ Δυνατότητα χρήσης της ηλιακής ακτινοβολίας.

Τα μειονεκτήματα των AOPs είναι:

- ✓ Η χρήση ακριβών αντιδραστηρίων
- ✓ Υψηλό κόστος λόγω της χρήσης πηγών φωτός για παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.



Σχήμα 2.2 Κατανομή των AOPs στον τομέα της αποδόμησης φαρμακευτικών ουσιών [29]

2.4 Ετερογενής Φωτοκατάλυση

2.4.1 Εισαγωγικά

Η φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών, ορίζεται ως η διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως ρίζες υδροξυλίου) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος.

Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά την φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης [27].

Η διεργασία είναι ετερογενής διότι περιλαμβάνει δύο ενεργές φάσεις, την στερεή και την υγρή, και φωτοκαταλυτική, αφού προκαλεί επιτάχυνση της φωτοχημικής αντίδρασης παρουσία καταλύτη. Η ετερογενής φωτοκατάλυση αξιοποιεί τις καταλυτικές διεργασίες που πραγματοποιούνται σε αιωρήματα ημιαγώγιμων κόνεων παρουσία τεχνητού ή φυσικού φωτισμού [28].

Οι αντιδράσεις της φωτοκατάλυσης συχνά ακολουθούν το κινητικό μοντέλο Langmuir-Hinshelwood, ψευδο-πρώτης και μηδενικής τάξης που εξαρτώνται από τις συνθήκες της διαδικασίας. Το κινητικό μοντέλο των Langmuir-Hinshelwood είναι:

$$r_o = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C_{eq}}{1 + K \cdot C_{eq}}$$

όπου: $r_o \rightarrow$ η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, mol/L·time

$C_{eq} \rightarrow$ η αρχική ισορροπία της ένωσης, mol/L

$k_r \rightarrow$ σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, mol/L·time

$K \rightarrow$ σταθερά ισορροπίας προσρόφησης, L/mol

Κατά τον σχεδιασμό των φωτοκαταλυτικών αντιδραστήρων επιλέγεται η βέλτιστη διάταξη η οποία μπορεί να εξασφαλίσει τον σωστό χειρισμό του διαλύματος αντίδρασης, την συνεχή παροχή οξυγόνου, τον στερεό καταλύτη καθώς και την πηγή ακτινοβολίας. Οι συνηθέστεροι τύποι αντιδραστήρων που έχουν καθιερωθεί στην φωτοκατάλυση είναι εκείνος του διαλείποντος έργου (batch) και της συνεχούς ροής (continuous flow). Οι τρόποι χρήσης του καταλύτη είναι δύο, είτε σε αιώρημα (slurry) είτε ακινητοποιημένος σε στερεό υπόστρωμα (immobilized ή fixed bed). Από μηχανικής πλευράς, η χρήση του καταλύτη σε μορφή αιωρήματος, απαιτεί μία επιπρόσθετη επεξεργασία απομάκρυνσης του καταλύτη από την επεξεργασμένη εκροή. Σύμφωνα με τους Augugliaro et al. (2005) και Molinari et al. (2006) προτείνεται μία μέθοδος που συνδυάζει την φωτοκατάλυση με μεμβράνες διαχωρισμού. Ο ρόλος των μεμβρανών είναι να συγκρατήσουν τον χρησιμοποιημένο καταλύτη, τα φαρμακευτικά που δεν έχουν αντιδράσει καθώς και τα παραπροϊόντα τους, τα οποία στην συνέχεια «ανακυκλώνονται» στον φωτοαντιδραστήρα. Στην δεύτερη περίπτωση χρήσης του καταλύτη σε στερεό υπόστρωμα, πρέπει να τονιστεί ότι η αποτελεσματικότητα της μεθόδου μειώνεται εξαιτίας της μείωσης της ενεργούς επιφάνειας του καταλύτη που είναι διαθέσιμη για την πραγματοποίηση των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων.

Από οικονομικής άποψης, η ετερογενής (όπως και η ομογενής) φωτοκατάλυση φαίνεται να πλεονεκτεί εξαιτίας της χρήσης ανανεώσιμων μορφών ενέργειας για την διαδικασία. Προς αυτήν την κατεύθυνση, η ηλιακή φωτοκατάλυση έχει κερδίσει το ενδιαφέρον με αποτέλεσμα να έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες με αναφορές τόσο σε φυσικό όσο και σε προσομοιωμένο ηλιακό φως για την επεξεργασία φαρμακευτικών ουσιών.

2.4.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης

Πριν την περιγραφή του μηχανισμού λειτουργία της φωτοκατάλυσης είναι σκόπιμη η αναφορά κάποιων σημαντικών ορισμών που αφορούν την ηλεκτρονική δομή των περισσότερων ημιαγωγικών υλικών και θα βοηθήσουν στην πληρέστερη κατανόηση της φωτοκατάλυσης.

- **Conduction band (CB)- διεγερμένη στοιβάδα ή στοιβάδα αγωγιμότητας**

Μία κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονικών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα ή σχεδόν ελεύθερα.

- **Valence band (VB)- στοιβάδα σθένους**

Η μεγαλύτερη ενεργειακή στοιβάδα σε ένα ημιαγωγό (ή μονωτή) που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 K.

- **Band gap (BG)**

Το ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς

- **Band gap energy (E_{bg})- Ενεργειακό χάσμα**

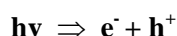
Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB στους ημιαγωγούς

- **Ημιαγωγοί**

Τα υλικά εκείνα όπου για τιμές μεγαλύτερες της E_{bg} ($0.5 < E_{bg} < 4$ eV) η στοιβάδα σθένους είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από e⁻, ενώ η στοιβάδα αγωγιμότητας κενή. Η E_{bg} καθώς επίσης και η θέση του κατώτερου τμήματος της ζώνης αγωγιμότητας και του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους, είναι οι παράγοντες της δομής των ημιαγωγών σε σχέση με τη φωτοκατάλυση. Η θέση του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους καθορίζει την οξειδωτική δύναμη αποδόμησης του καταλύτη [30].

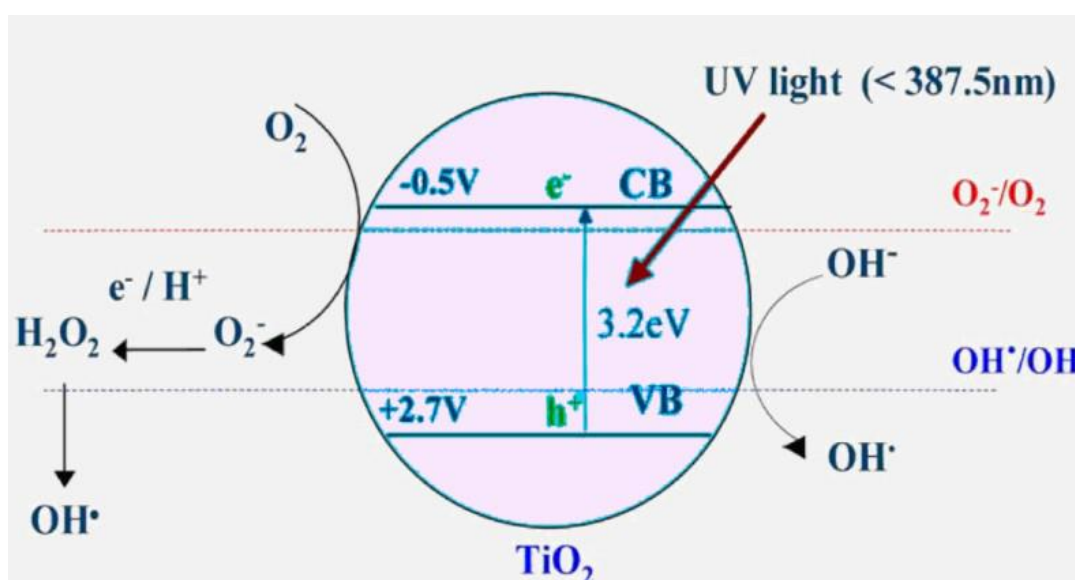
Η ακτινοβολία υδατικού αιωρήματος ενός ημιαγωγού (συνήθως TiO₂), με ακτινοβολία με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό χάσμα (E_{bg}) έχει ως αποτέλεσμα την διέγερση των ηλεκτρονίων και την μετάβαση τους από την ζώνη σθένους (valence band) στην ζώνη αγωγιμότητας (conduction band) του ημιαγωγού.

Κατά την διέγερση των ηλεκτρονίων δημιουργούνται ζεύγη θετικά φορτισμένων οπών στην ζώνη σθένους (valence band holes, h^+) και αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (conduction band electrons, e^-)



Τα ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων μπορούν είτε:

- \Rightarrow να επανασυνδεθούν στο εσωτερικό του σωματιδίου του ημιαγωγού αποδίδοντας θερμότητα ($h^+ + e^- \Rightarrow h\nu + \text{θερμότητα}$)
- \Rightarrow να μεταφερθούν στην επιφάνεια του καταλύτη και να αντιδράσουν με τα μόρια που έχουν απορροφηθεί στην επιφάνεια του



Σχήμα 2.3 Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης παρουσία TiO_2 [29]

Κατά τη φωτοκατάλυση, τα φωτοενεργοποιημένα κενά, σε υδατικά διαλύματα, αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$). Οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, το οποίο προσβάλλει τα οργανικά μόρια που βρίσκονται στο διάλυμα και τα αποδομεί σε απλούστερα συστατικά (CO_2 , ανόργανα άλατα). Εξαιτίας του υψηλού δυναμικού οξείδωσης των ριζών αυτών, είναι εφικτή η προσβολή όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται σε υγρή και αέρια φάση [28].

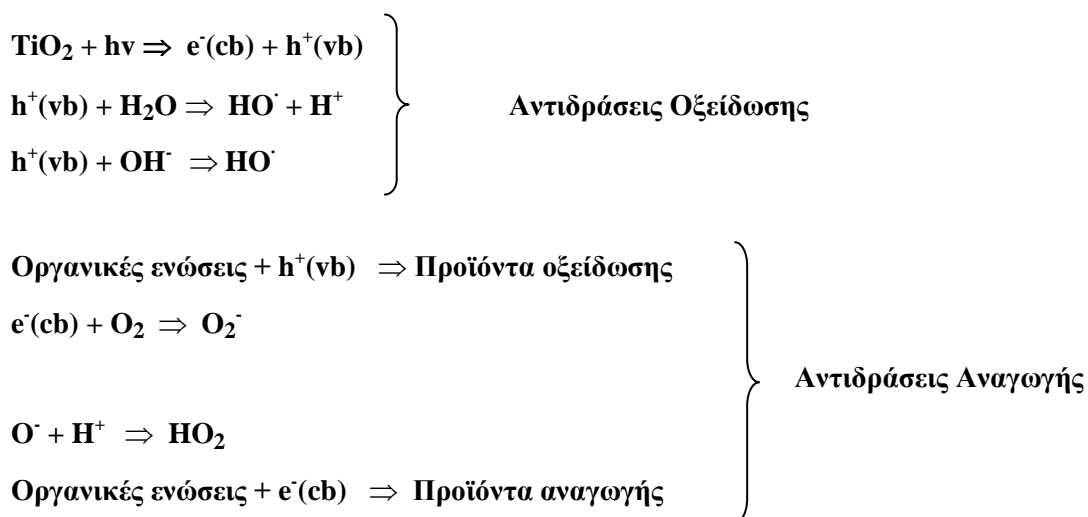
Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας αντιδρούν με το οξυγόνο που περιέχεται στο διάλυμα (αναγωγή) με αποτέλεσμα την παραγωγή υπεροξειδικών ανιόντων (O_2^-), τα οποία στην συνέχεια σχηματίζουν H_2O_2 και στην συνέχεια H_2O .

Σύμφωνα με τους Okamoto et al., υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τις οπές h^+ αλλά και από το H_2O_2 από τις ρίζες O_2 .

Σύμφωνα δε με τους Tunesi & Anderson (1997) το H_2O_2 μπορεί και να φωτοδιασπαστεί, παράγοντας ρίζες υδροξυλίου με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος.

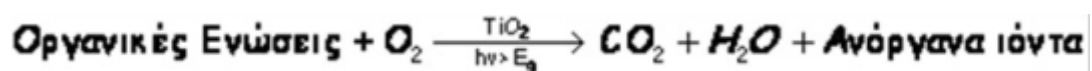
Η διαδικασία αυτή φαίνεται στις ακόλουθες αντιδράσεις:

$\lambda < 380\text{nm}$



$\text{Ρίζες (HO}^\cdot, \text{HO}_2^\cdot) + \text{Οργανικές ενώσεις} \Rightarrow \text{Προϊόντα διάσπασης}$

Παρουσία διαλυμένου οξυγόνου η συνολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα μπορεί να παρασταθεί ακολούθως:



2.4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση

- **Η ποσότητα και το είδος του φωτοκαταλύτη:** η αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη, μέχρι μια βέλτιστη τιμή προκαλεί βελτίωση στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαθεσιμότητας των ενεργών κέντρων. Εάν η βέλτιστη τιμή ξεπεραστεί, η παραπάνω ποσότητα καταλύτη μπορεί ακόμα και να μειώσει την ενέργεια που μεταφέρεται στα σωματίδια, λόγω της θολότητας (φαινόμενο σκίασης) που προκαλείται [30]. Η βέλτιστη τιμή εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από τη συγκέντρωση του ρύπου, αλλά και από τον ρυθμό σχηματισμού των ριζών υδροξυλίου [31].

- **Ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα:** ο σχεδιασμός του αντιδραστήρα είναι μία σημαντική παράμετρος στην διαδικασία της φωτοκατάλυσης. Θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να επιτρέπει την ομοιόμορφη ακτινοβολήση του καταλύτη ακόμα και αν η ένταση του φωτός είναι μικρή. Αυτό είναι και το κυριότερο πρόβλημα στον σχεδιασμό μεγάλης κλίμακας αντιδραστήρων (Mukherjee & Ray, 1999). Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης είναι ακινητοποιημένος, ο αντιδραστήρας θα πρέπει να είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την μέγιστη έκθεση του καταλύτη στην προσπίπτουσα ακτινοβολία.
- **Μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας:** το όριο του μήκους κύματος εξαρτάται από την ενέργεια κενής ζώνης που αντιστοιχεί στον ημιαγωγό-καταλύτη (πχ TiO_2 , $E_{\text{bg}}=3.02\text{eV}$ επομένως το ιδανικό μήκος κύματος είναι στα 400nm, Herrmann, 1999). Το ηλιακό φως, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες περιπτώσεις για την διέγερση του καταλύτη (Bauer, 1994, Yawaikar et al., 2001). Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση, στην περίπτωση του TiO_2 , η χρήση του ηλιακού φωτός είναι εφικτή, μιας και τα απαιτούμενα μήκη κύματος περιέχονται (αν και σε μικρό ποσοστό, 5-6%) στο φάσμα του [31].
- **Η αρχική συγκέντρωση του ρύπου:** γενικά έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ρύπου μέχρι ένα βαθμό, ευνοεί τον ρυθμό αποδόμησης ενώ πέραν της τιμής αυτής, ο ρυθμός μειώνεται. Ο ρυθμός σχετίζεται με την πιθανότητα σχηματισμού OH^\cdot στον καταλύτη και την πιθανότητα αντίδρασης τους με τον ρύπο. Καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του ρύπου, συγχρόνως αυξάνεται και η πιθανότητα αντίδρασης ρύπου- ρίζας. Πέραν του σημείου αυτού, μία περαιτέρω αύξηση της σύγκεντρωσης του ρύπου οδηγεί στην μείωση του ρυθμού παραγωγής των ριζών υδροξυλίου. Αιτία αποτελεί το γεγονός ότι οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, τα οποία καλύπτονται από ιόντα του ρύπου.
- **Οξυγόνο:** η παρουσία του οξυγόνου παρέχει τους απαραίτητους δέκτες ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση επανασυνδυασμού των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, ενώ συγχρόνως βοηθάει στην καλύτερη ανάδευση του διαλύματος. Στην περίπτωση που η φωτοκατάλυση χρησιμοποιείται ως μέθοδος καθαρισμού του νερού, επειδή οι ρύποι είναι οργανικοί, η παρουσία του οξυγόνου είναι απαραίτητη για την ανοργανοποίηση τους [32].
- **pH:** το pH του μέσου έχει πολύπλοκη επίδραση στον ρυθμό της φωτοκατάλυσης. Για κάποιους ρύπους που είναι ελαφρώς όξινοι, ο ρυθμός της φωτοκατάλυσης αυξάνει σε χαμηλότερο pH λόγω της αύξησης στην έκταση της προσρόφησης σε όξινες συνθήκες.

Κάποιοι ρύποι που υδρολύονται ή αποσυντίθενται κάτω από αλκαλικές συνθήκες μπορεί να εμφανίσουν αύξηση της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας της φωτοκατάλυσης αυξανόμενου του pH.

- **Θερμοκρασία:** συχνά τα φωτοκαταλυτικά συστήματα, χρησιμοποιούνται σε συνθήκες δωματίου, αλλά εξαιτίας της αντίδρασης επανασύνδεσης οπών-ηλεκτρονίων, εκλύεται ενέργεια προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας. Για θερμοκρασίες άνω των 80° C ενδείκνυται η ενδιάμεση ψύξη (η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει την μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, λόγω της δυσμενούς εξωθερμικής προσρόφησης του ρύπου, Herrmann, 1999). Σε θερμοκρασίες μεταξύ 20-80° C, συνήθως παρατηρείται ασθενής εξάρτηση της όλης διαδικασίας από την θερμοκρασία (Zeltner et al., 1993; Fox & Duley, 1993; Hofstadler et al., 1994; Andreozzi et al., 2000).
- **Επίδραση των ιόντων:** η παρουσία ιόντων μπορεί να επηρεάσει την διαδικασία της αποδόμησης μέσω της προσρόφησης των ρύπων, αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου και απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Είναι ένας σημαντικός παράγοντας, διότι στα πραγματικά βιομηχανικά απόβλητα υπάρχουν άλατα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, άλατα τα οποία βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή. Για παράδειγμα, τα ιόντα CO_3^- , HCO_3^- (που καταναλώνουν τις ρίζες υδροξυλίου και επηρεάζουν την διαδικασία προσρόφησης) και Cl^- (επηρεάζει την διαδικασία προσρόφησης και απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία), επηρεάζουν καθοριστικά την αποδόμηση. Αντιθέτως, θειικά, φωσφορικά και νιτρικά ιόντα έχουν μικρότερη επίδραση. Μάλιστα από μελέτη των Yawalkar et al., (2001), για την επίδραση των ιόντων CO_3^- , HCO_3^- , Cl^- και SO_4^- στην συνολική πτώση του ρυθμού αποδόμησης, διαπιστώθηκε ότι οι επιβλαβείς επίδρασή τους γίνεται με την ακόλουθη σειρά: $\text{SO}_4^- < \text{CO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{HCO}_3^-$.

Επίσης ένας ακόμα παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την διαδικασία της φωτοκατάλυσης είναι η προσθήκη κάποιου επιπλέον οξειδωτικού παράγοντα, για παράδειγμα η προσθήκη H_2O_2 , που προωθεί τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις (αύξηση της συγκέντρωσης των οξειδωτικών ριζών) και επομένως αυξάνει τον ρυθμό αποδόμησης των ρύπων.

2.4.4 Φωτοκαταλύτες

Ως φωτοκαταλύτες ορίζονται τα στερεά εκείνα που μπορούν να επάγουν αντιδράσεις παρουσία φωτός και δεν καταναλώνονται κατά την διαδικασία αυτή. Αυτοί είναι συνήθως ημιαγωγοί. Ο ρόλος του ημιαγωγού στην φωτοκατάλυση είναι αποφασιστικής σημασίας. Τόσο οι φυσικές ιδιότητες όσο και οι φυσικοχημικές, αποτελούν παραμέτρους, οι οποίες επιδρούν αποφασιστικά στην λειτουργικότητα του συστήματος.

Ένα μειονέκτημά τους είναι ο επανασυνδυασμός των θετικών οπών με τα ηλεκτρόνια, οπότε παράγονται φωτόνια ή θερμότητα (αντίδραση επανασύνδεσης) και όχι παραγωγή ριζών υδροξυλίου, περιορίζοντας έτσι την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα των ημιαγωγών. Τρόποι αντιμετώπισης του προβλήματος αυτού είναι η προσθήκη οξειδωτικών, δημιουργώντας εναλλακτικές «πηγές» ριζών υδροξυλίου. Μία κοινή λύση είναι η παροχή O_2 στο διάλυμα για την δέσμευση των ηλεκτρονίων και την παράταση της ζωής των θετικών οπών ($ecb^- + O_2 \rightarrow O_2^-$) [30].

Ο φωτοκαταλύτης οφείλει την δράση του στο γεγονός ότι όταν φωτόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος προσπίπτουν πάνω στην επιφάνεια του, ηλεκτρόνια προωθούνται από την στοιβάδα σθένους στην στοιβάδα αγωγιμότητας. Αυτό δημιουργεί θετικά φορτισμένες οπές στην στοιβάδα σθένους. Στα υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργημένες οπές αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του νερού που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του ημιαγωγού και τα οξειδώνουν προς ρίζες υδροξυλίου, που αποτελούν και το κύριο οξειδωτικό μέσο.

Το ελάχιστο μήκος κύματος που απαιτείται για την προώθηση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα (E_{bg}) του φωτοκαταλύτη και δίνεται από τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$E_{bg} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{min}} \rightarrow \lambda_{min} = \frac{1240}{E_{bg}}$$

Όπου: $E_{bg} \rightarrow$ ενέργεια κενής ζώνης (Band gap energy, eV),

$\lambda_{min} \rightarrow$ ελάχιστο μήκος κύματος (nm),

$h \rightarrow$ η σταθερά Planck ($6.6261 \cdot 10^{-34}$ J*s),

$c \rightarrow$ η ταχύτητα του φωτός ($2.99792 \cdot 10^8$ m/s)

Ένας αποτελεσματικός φωτοκαταλύτης θα πρέπει να διαθέτει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- ✓ Φωτοκαταλυτικά ενεργός
- ✓ Δυνατότητα αξιοποίησης του φωτός στο ορατό ή υπεριώδες φάσμα
- ✓ Βιολογικά και χημικά αδρανής
- ✓ Φωτοσταθερός
- ✓ Χαμηλό κόστος
- ✓ Μη τοξικός

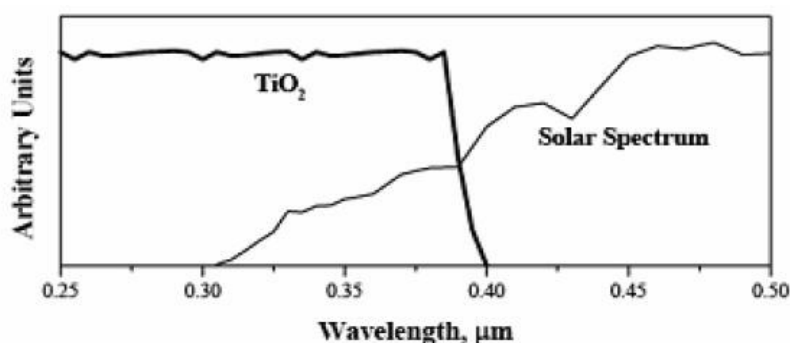
Σε αναζήτηση ενός ημιαγωγού που είναι φωτοχημικά ενεργός ως ενεργοποιητής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, το δυναμικό οξειδοαναγωγής της φωτοπαραγόμενης στοιβάδας σθένους πρέπει να είναι αρκούντως θετικό στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου, οι οποίες μπορούν μεταγενέστερα να οξειδώσουν τους οργανικούς ρυπαντές και το δυναμικό οξειδοαναγωγής από το φωτοπαραγόμενο ηλεκτρόνιο της διεγερμένης στοιβάδας, πρέπει να είναι επαρκώς αρνητικό ώστε να είναι σε θέση να ελαττώσει το προσροφημένο O_2 σε υπεροξειδικά ανιόντα. Οι ημιαγωγοί οι οποίοι έχουν ως επί το πλείστον χρησιμοποιηθεί για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές είναι οι: TiO_2 , ZnO , $SrTiO_3$, WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS .

Πίνακας 2 Ενέργεια Κενής Ζώνης(ενεργειακό χάσμα) (E_{bg}) διαφόρων φωτοκαταλυτών

Φωτοκαταλύτης	Ενέργεια (eV)	Φωτοκαταλύτης	Ενέργεια (eV)
<i>Si</i>	1.1	<i>ZnO</i>	3.2
<i>TiO₂(rutile)</i>	3.0	<i>TiO₂(anatase)</i>	3.2
<i>WO₃</i>	2.7	<i>CdS</i>	2.4
<i>ZnS</i>	3.7	<i>SrTiO₃</i>	3.4
<i>SnO₂</i>	3.5	<i>WSe₂</i>	1.2
<i>Fe₂O₃</i>	2.2	<i>α-Fe₂O₃</i>	3.1

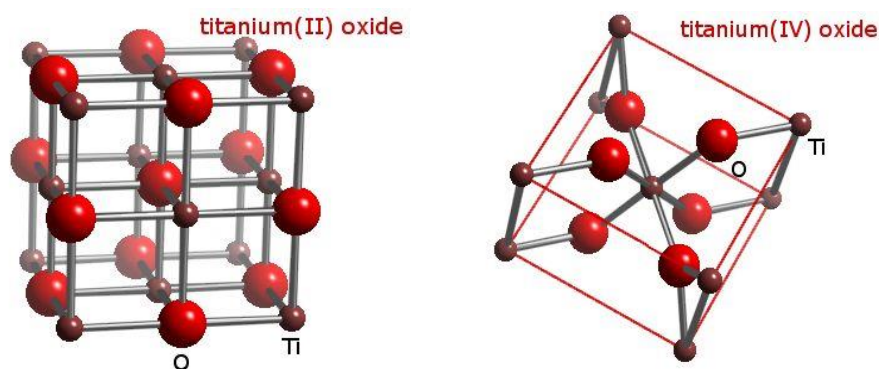
2.4.5 Διοξείδιο τιτανίου TiO_2

Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές φωτοκατάλυσης είναι το TiO_2 με σημαντικά πλεονεκτήματα τις συνθήκες περιβάλλοντος στις οποίες πραγματοποιείται η διαδικασία, αλλά και το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος καταλύτης είναι φθηνός, εμπορικά διαθέσιμος σε ποικίλες κρυσταλλικές μορφές και χαρακτηριστικά, μη τοξικός και φωτοχημικά σταθερός. Μόνο μειονέκτημα του TiO_2 είναι ότι εξαιτίας του μεγάλου ενεργειακού κενού μεταξύ ζώνης σθένους και αγωγιμότητας, δεν απορροφά στο ορατό φάσμα (τυπικά απορροφά σε μήκη κύματος <388nm). Έτσι είναι εφικτή η εκμετάλλευση μικρού μόνο μέρους της ηλιακής ακτινοβολίας, περίπου το 4-6% του ηλιακού φάσματος (Εικόνα 2.4) [33].

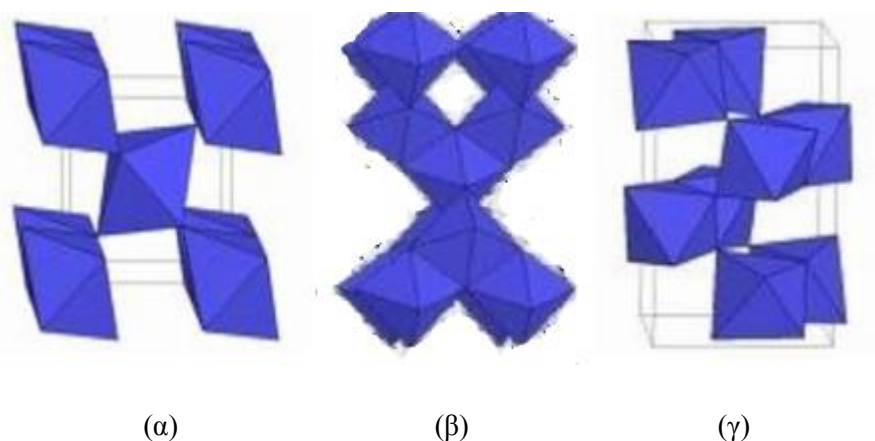


Εικόνα 2.4 Φάσμα απορρόφησης του TiO_2 και το φάσμα εκπομπής του ήλιου [32].

Υπάρχουν τρεις τύποι κρυσταλλικών δομών φυσικού TiO_2 και πιο συγκεκριμένα, ρουτίλιο, ανατάση και μπρουκίτης (rutile, anatase, brookite). Σημαντικότερες μορφές του TiO_2 είναι η ανατάση και το ρουτίλιο με $E_{bg} = 3.2$ και $E_{bg} = 3.0$ eV και γι αυτό απορροφούν στο υπεριώδες φάσμα. Το TiO_2 σε μορφή ανατάσης παρουσιάζεται να είναι περισσότερο αποτελεσματικός ημιαγωγός για τις περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρότερης προσρόφησης των OH^\bullet και H_2O στην επιφάνεια του και επιπλέον λόγω του χαμηλότερου βαθμού επανασύνδεσης των φωτοδιεγερμένων e^- και h^+ .



Εικόνα 2.5 κρυσταλλικής δομής TiO_2



Εικόνα 2.6 Κρυσταλλική δομή TiO_2 (α) ρουτίλιο, (β) ανατάση, (γ) μπρουκίτης [34]

Στον Πίνακα 3 αναφέρονται όλες οι σημαντικές ιδιότητες για καθένα από τους τρεις τύπους κρυσταλλικής δομής του TiO_2 , ώστε να μπορέσουμε να τους συγκρίνουμε.

Πίνακας 3 Σύγκριση ρουτίλιου, ανατάσης και μπρουκίτης [34]

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΡΟΥΤΙΛΙΟ	ΑΝΑΤΑΣΙΟ	ΜΠΡΟΥΚΙΤΗΣ
Κρυσταλλική μορφή	τετραγωνικό σύστημα	τετραγωνικό σύστημα	ορθορομβικό σύστημα
Σταθερά πλέγματος <i>a</i>	4,594Å	3,785Å	9,184Å
Σταθερά πλέγματος <i>b</i>	-	-	5,447Å
Σταθερά πλέγματος <i>c</i>	2,958Å	9,514Å	5,145Å
Συγκεκριμένη πυκνότητα	4,2g.cm ⁻³	3,9g.cm ⁻³	4,1g.cm ⁻³
Δείκτης διάθλασης	2,71	2,52	-
Σκληρότητα	6.0-7.0	5.5-6.0	5.5-6.0
Διηλεκτρική σταθερά	114	31	78
Σημείο τήξεως	1858°C	Γίνεται ρουτίλιο σε υψηλή T	-

Ένα εμπορικά διαθέσιμο προϊόν που περιέχει 75-25, ανατάση-ρουτίλιο (Degussa P25), αποτελεί τα τελευταία χρόνια πρότυπο φωτοαντιδραστικότητας σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ο Degussa P25(παράγεται από την εθνική Aerosil με την άδεια της Degussa Company στη Γερμανία) παρουσιάζει εξαιρετική δραστηριότητα και η ανωτερότητα του σε σχέση με άλλες μορφές TiO₂ αποδίδεται στην μορφολογία των κρυσταλλιτών. Η μορφολογία αυτή διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων από το ρουτίλιο στην ανατάση, με αποτέλεσμα την σταθεροποίηση του φορτίου διαχωρισμού και επομένως τον ανασυνδυασμό των φωτογεννημένων φορέων. Ο Degussa P25 παράγεται από την υδρόλυση σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των 1200° C) του TiCl₄, παρουσία υδρογόνου και οξυγόνου. Το TiO₂ υπόκειται επιπλέον σε επεξεργασία με ατμό για την απομάκρυνση του HCl το οποίο παράγεται από την αντίδραση. Το προϊόν που προκύπτει είναι 99.5% καθαρό TiO₂, χωρίς πόρους με ειδική επιφάνεια 50 15m²/g και μέση διάμετρο σωματιδίων της τάξης των 21nm [34].

Το P25 είναι δραστικό κυρίως στη UV ακτινοβολία, η οποία όμως, αποτελεί μόνο το 4-6% της ηλιακής ακτινοβολίας. Επιπλέον, η χρήση UV λαμπτήρων είναι πολύ δαπανηρή. Αυτός είναι ο κύριος λόγος που οι ομάδες ερευνών συνεχίζουν να μελετούν τροποποιημένους καταλύτες TiO₂ για αυξημένη απόδοσή τους κάτω από την ορατή ακτινοβολία.

Εκτός από το TiO₂, τα ZnO και CdS έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως φωτοκαταλύτες στην επεξεργασία νερού. Μάλιστα στην επεξεργασία φαρμακευτικών ουσιών σύμφωνα με τους Kaniou et al. (2005) και Chatzitakis et al. (2008) συγκρίνοντας την καταλυτική δραστηριότητα των ZnO και TiO₂ Degussa για την επεξεργασία των φαρμακευτικών ουσιών sulfamethazine και chloramphenicol αντιστοίχως, κατέγραψαν ότι το ZnO παρουσιάζεται ελαφρώς

αποτελεσματικότερο από το TiO_2 . Παρόλα αυτά το ZnO υστερεί του TiO_2 εξαιτίας της φωτοδιάβρωσης που υφίσταται ειδικά σε χαμηλές τιμές pH [29].

Πίνακας 4 Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου [34]

Physical properties	
Phase	solid
Density (near r.t.)	$4.506 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Liquid density at m.p.	$4.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Melting point	1941 K, 1668 °C, 3034 °F
Boiling point	3560 K, 3287 °C, 5949 °F
Heat of fusion	$14.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Heat of vaporization	$425 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Specific heat capacity	(25 °C) $25.060 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2.5 Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης

Τα πλεονεκτήματα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας συνοψίζονται παρακάτω:

- 1) Η φωτοκατάλυση είναι μία αποτελεσματική λύση στην επεξεργασία λυμάτων, γιατί προκαλεί τόσο την οξείδωση και καταστροφή οργανικών ρύπων, την οξείδωση ή αναγωγή ανόργανων ρύπων και μετατροπή τους σε αβλαβή ή λιγότερο βλαβερά ιόντα ενώ συγχρόνως αποτελεί μία αποτελεσματική λύση απολύμανσης αφού προκαλεί την αδρανοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών.
- 2) Πρόκειται για μία μέθοδο χαμηλού κόστους. Τόσο το κόστος χρήσης όσο και εφαρμογής της φωτοκατάλυσης είναι σχετικά μικρό κυρίως σε μονάδες στις οποίες η ηλιακή ακτινοβολία (περιέχει 5-7% UV-A) χρησιμοποιείται ως πηγή ακτινοβολίας καθώς και το χαμηλό κόστος του καταλύτη. Επίσης η δυνατότητα ανάκτησης του, συνεπάγεται την επαναχρησιμοποίησή του, έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μείωση του κόστους εφαρμογής της μεθόδου αλλά και συγχρόνως και την διαφύλαξη του περιβάλλοντος από επιπλέον χημικούς ρύπους.
- 3) Το TiO_2 που χρησιμοποιείται συνήθως στην φωτοκατάλυση, είναι εμπρικά διαθέσιμο σε διάφορες κρυσταλλικές μορφές και με διάφορα σωματιδιακά χαρακτηριστικά, μη τοξικό.
- 4) Το O_2 που απαιτείται για την φωτοκατάλυση υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα.
- 5) Η δυνατότητα εκμετάλλευσης του ηλιακού φωτός, η παρουσία του οποίου είναι απαραίτητο για την ενεργοποίηση του καταλύτη, ιδιαίτερος σημαντικό για περιοχές μεγάλης ηλιοφάνειας.

- 6) Η χημική σταθερότητα του TiO_2 σε μεγάλο εύρος τιμών pH.
- 7) Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου και για αντιβακτηριδιακούς σκοπούς.
- 8) Η λειτουργία της φωτοκατάλυσης μπορεί να γίνει σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δωματίου.
- 9) Η φωτοκατάλυση είναι εφαρμόσιμη και για χαμηλές συγκεντρώσεις ρύπου.
- 10) Η διάταξη είναι απλή, με μεγάλη διάρκεια ζωής, μικρές απαιτήσεις ελέγχου & κόστους [30].

Τα μειονεκτήματα της φωτοκατάλυσης κυρίως στην εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα είναι τα εξής:

- (1) Είναι πρακτικά αδύνατο να επιτευχθεί ομοιόμορφη ακτινοβολήση της επιφάνειας του καταλύτη, εξαιτίας της θολότητας του διαλύματος, της διασποράς του φωτός από το υγρό, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στον σχεδιασμό αντιδραστήρων βιομηχανικής κλίμακας.
- (2) Ο ρυθμός των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων είναι συνήθως μικρός και χρειάζεται η παροχή μεγάλης ποσότητας φωτοκαταλύτη στον αντιδραστήρα.
- (3) Στις περιπτώσεις που ο καταλύτης χρησιμοποιείται σε μορφή αιωρήματος, το φιλτράρισμα του υλικού είναι μία δαπανηρή αλλά και χρονοβόρα διαδικασία [31].

Κεφάλαιο 3^ο

-Σύζευξη οξειδίου του γραφενίου με διοξείδιο του τιτανίου και η εφαρμογή του στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης ρύπων-

3.1 Εισαγωγικά

Το Γραφένιο έχει προσελκύσει την προσοχή αρκετών επιστημών τα τελευταία χρόνια λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του, συμπεριλαμβανομένου, του συντονισμένου ενεργειακού χάσματος, της υψηλής κινητικότητας μεταφοράς φορέων, τις αμφιπολικές επιδράσεις πεδίου και το κβαντικό φαινόμενο Hall σε θερμοκρασία δωματίου . Επιπλέον, η μοναδική του νανοδομή, μεγάλης ειδικής επιφάνειας ,η υψηλή ελαστικότητα και η χημική σταθερότητα κάνουν το γραφένιο ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την παρασκευή σύνθετων καταλυτών.

Ενας φθηνός, μη τοξικός και βιοσυμβατός φωτοκαταλύτης, είναι το τιτάνιο (TiO_2) το οποίο και έχει προσελκύσει τεράστια προσοχή τις τελευταίες δεκαετίες στους τομείς της ενέργειας και του περιβάλλοντος. Ωστόσο, ο ανασυνδυασμός των φωτοεπαγόμενων ηλεκτρονίων και οπών περιορίζει σε μεγάλο βαθμό τη χρήση του σε εφαρμογές. Για τη βελτίωση του διαχωρισμού φορτίων αποδοτικότητα του TiO_2 , πολλή προσπάθεια έχει επικεντρωθεί στην σύνθεση υλικών με TiO_2 , όπως χημική τροποποίηση επιφάνειας με μέταλλα. Με μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες, χημική σταθερότητα και μια μεγάλη επιφάνεια, τα νανοϋλικά άνθρακα, όπως φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) , έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση σύνθετων του TiO_2 και νανοϋλικά άνθρακα για την ενίσχυση του διαχωρισμού φορτίων.

Έχει αναφερθεί ότι η σύνθεση συζευμένου καταλύτη TiO_2 -Γραφενίου θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη χρήση TiO_2 , και όχι κάποιου άλλου ημιαγωγού εξαιτίας της αποδοτικότητας του όσο αφορά τη μείωση του χρόνου ακτινοβόλησης του ρύπου για τη γρήγορη διάσπαση του, εκθέτοντας τον κάτω από υπεριώδεις ακτινοβολία (UV). Ο γενικός μηχανισμός στον οποίο στηρίζεται η σύζευξη μέσω της Υδροθερμικής μεθόδου δεν έχει διερευνηθεί ακόμη, κυρίως όμως οφείλεται στην αύξηση της κινητικότητας των μορίων και στην ηλεκτροστατική έλξη των μορίων με την μεταβολή της θερμοκρασίας.

Για την βελτιστοποίηση της Υδροθερμικής επεξεργασίας μελετάται περεταίρω η αύξηση της κρυσταλλικότητας του TiO_2 . Στην διαδικασία σύζευξης, το TiO_2 αγκυροβολεί σε φύλλα GO μέσω ηλεκτροστατικής έλξης που δημιουργείται μεταξύ τους. Όπως αναφέρει ο Hu, η αναγωγή των φύλλων GO μπορεί να επιτευχθεί πολύ εύκολα με τη χρήση υδραζίνης και αμμωνίας [41,42]

3.2 Σύζευξη και Αναγωγή του GO-TiO₂ μέσω της Υδροθερμικής Μεθόδου

3.2.1 Υδροθερμική διαδικασία

Ο όρος υδροθερμική είναι καθαρά γεωλογικής προέλευσης. Χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Βρετανό γεωλόγο Sir Roderick Murchison (1792-1871) για να περιγράψει τη δράση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, ώστε να επιφέρει αλλαγές στον φλοιό της γης που οδηγεί στο σχηματισμό των διαφόρων πετρωμάτων και ορυκτών. Υδροθερμική διεργασία μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε ομοιογενής (νανοσωματίδια) ή ετερογενείς (υλικά χύμα) αντίδραση με την παρουσία υδατικών διαλυτών ή ορυκτοποιητών υπό συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας για τη διάλυση και ανακρυστάλλωση (επαναφορά) υλικών τα οποία είναι σχετικά αδιάλυτα κάτω από συνήθεις συνθήκες. Οι Byrappa και Yoshimura (2001) ορίζουν ως υδροθερμική την οποιαδήποτε ομογενή ή ετερογενή χημική αντίδραση με την παρουσία ενός διαλύτη (είτε υδατικά ή μη-υδατικά) πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου και σε πίεση μεγαλύτερη από 1 atm σε ένα κλειστό σύστημα.[43]

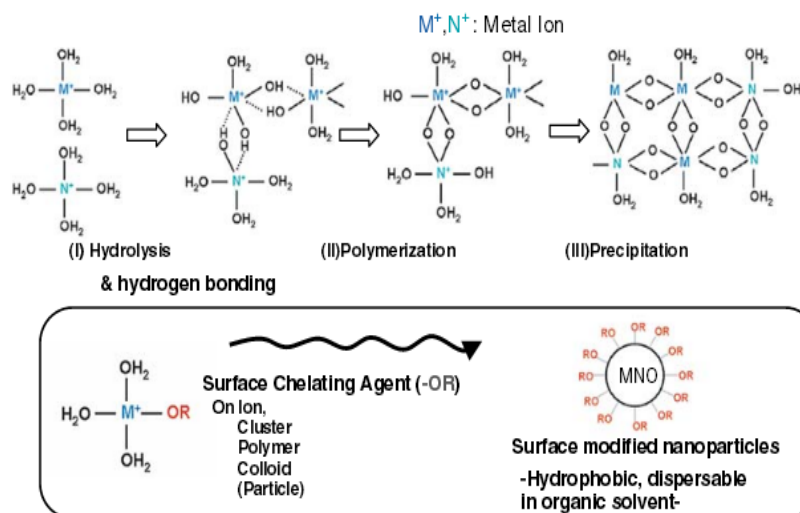
Ωστόσο, ο Hasbeen συνειδητοποίησε ότι η υδροθερμική τεχνική διευκολύνει την επεξεργασία υλικών ακόμα και στις πιο δύσκολες συνθήκες για τα πιο σύνθετα υλικά με τις επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες. Αυτό έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες συμβατικές μεθόδους όπως την εξοικονόμηση ενέργειας, την απλότητα, την λειτουργικότητα κόστους, καλύτερο έλεγχο πυρινοποίησης, χωρίς ρύπανση (δεδομένου ότι η αντίδραση διεξάγεται σε ένα κλειστό σύστημα), υψηλότερη διασπορά, υψηλότερη ταχύτητα της αντίδρασης, καλύτερο σχηματικό έλεγχο των τελικών υλικών, και τη χρήση της μικρότερης θερμοκρασίας για την καλύτερη επεξεργασία υπό την παρουσία κατάλληλου διαλύτη, κ.λπ. Η υδροθερμική τεχνική έχει πολλά ακόμη πλεονεκτήματα, όπως επιταχύνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ στερεών και υγρών ειδών, μπορεί να επιτευχθεί καθαρή φάση και η δημιουργία ομοιογενών υλικών, η κινητική αντίδραση μπορεί να βελτιωθεί, για τα υγρά η υδροθερμική διαδικασία προσφέρει υψηλότερη διαχυτικότητα, χαμηλό ιξώδες, διευκολύνει τη μεταφορά μάζας και επιτυγχάνει την υψηλότερη δύναμη για τη διάλυση των δομών. Το πιο σημαντικό είναι ότι το χημικό περιβάλλον μπορεί να είναι κατάλληλα προσαρμοσμένο.. Τα τελευταία χρόνια, πολλή προσοχή δίνεται στις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά την υδροθερμική διαδικασία μέσω θερμοδυναμικών υπολογισμών. Έτσι, διευκολύνεται η επιλογή ενός κατάλληλου διαλύτη και το κατάλληλο εύρος πίεσης-θερμοκρασίας, τα οποία βοηθούν όχι μόνο στη σύνθεση των προϊόντων, αλλά επίσης ελέγχουν το μέγεθος και σχήμα με μια σημαντική χρονική διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Η μέθοδος είναι επίσης δημοφιλής για τη σύνθεση μιας ποικιλίας μορφών άνθρακα, όπως SP², SP³ και ενδιάμεσων τύπων.

Η Χημεία της υδροθερμικής αντίδρασης πρέπει να γίνει απόλυτα κατανοητή ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη επεξεργασία των υλικών κάτω από ήπιες και φιλικές προς το περιβάλλον συνθήκες. Πρέπει να γίνει κατανοητή η αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας και πίεσης με τον διαλύτη κατά την υδροθερμική διαδικασία που έχει στόχο τη δημιουργία συγκεκριμένης δομής σε κρίσιμες, υπερκρίσιμες, και υποκρίσιμες συνθήκες, λαμβάνοντας υπόψη τη διηλεκτρική σταθερά, τη παραλλαγή του pH, το ιξώδες, το συντελεστής διαστολής, τη πυκνότητα, κλπ. Σήμερα ένα μεγάλο μέρος της έρευνας γίνεται με βάση την έξυπνη μοντελοποίηση των υδροθερμικών αντιδράσεων πριν από την υλοποίηση των πειραμάτων. Αυτό βοηθά πολύ στην πρόβλεψη των πειραματικών συνθηκών για να ληφθεί η επιθυμητή φάση με ένα ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος.

Έρευνες έδειξαν ότι τα υδροθερμικά, ηλεκτρο-χημικά παρασκευασμένα υλικά δεν δείχνουν καμία απολέπιση, ακόμη και μετά από κάμψη. Στην εξελεγμένη πράσινη υδροθερμική τεχνική, δίνονται διακριτά πλεονεκτήματα έναντι της συμβατικής υδροθερμικής μεθόδου, όπως η ταχεία κρυστάλλωση για τη δημιουργία μεγάλης ποικιλίας νανοϋλικών. Το σημαντικό βήμα για την επεξεργασία των λεπτών σωματιδίων και των προηγμένων υλικών είναι η χρήση των επιφανειοδραστικών και χηλικών (Σύμπλοκα) υλικών είναι ο έλεγχος της επιθυμητής φάσης, έτσι ώστε η ομοιογένεια, το μέγεθος, το σχήμα και η ικανότητα διασποράς να επιτευχθούν κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης αυτών των λεπτών σωματιδίων. Οι επιφάνειες των σωματιδίων θα μπορούσαν να τροποποιηθούν σε υδρόφοβες ή υδρόφιλες, ανάλογα με τις εφαρμογές. Σήμερα αυτή η προσέγγιση θεωρείται ότι παίζει κεντρικό ρόλο στον τομέα της νανοτεχνολογίας για την παρασκευή πολύ-διασκορπισμένων, με προσανατολισμό και αυτο-συναρμολογούμενων σωματιδίων.

Στην *Εικόνα 3.1* φαίνεται η νέα παρασκευαστική χημική προσέγγιση για την παρασκευή πρόδρομων ουσιών. Μία από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των υλικών με μέγεθος της τάξης των nanometers, είναι οι μεταβαλλόμενες φυσικές ιδιότητες. Η σημαντική αύξηση στο κλάσμα της επιφάνειας των ατόμων και η αύξηση των επιφανειακών τάσεων, έχουν επίδραση όχι μόνο στις οπτικές ιδιότητες, αλλά επίσης και σε άλλα χαρακτηριστικά των υλικών (η δομή των ηλεκτρονιακών επίπεδων ενέργειας και των ηλεκτρονιακών μεταβάσεων, η αγωγιμότητα, η θερμοκρασία μετάβασης από τη μια φάση στην άλλη, οι μαγνητικές ιδιότητες, τα σημεία τήξεως, κ.λπ.), επίσης εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα των νανოსωματιδίων. Η γνώση σχετικά με τη δημιουργία πυρήνων, την κρυστάλλωση, την αυτο-συναρμολόγηση, και το μηχανισμό ανάπτυξης των νανοκρυστάλλων μέσω της υδροθερμικής διεργασίας είναι ελλιπής. Όλες αυτές οι διεργασίες είναι πολύπλοκες και δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητές.[44]

Fig. 9 Modifiers and chelating agents used in the preparation of fine particles



Εικόνα 3.1

Το διοξείδιο του Τιτανίου είναι ένα από τους πιο ευρέως μελετημένους φωτοκαταλύτες, που εμφανίζουν αποτελεσματική φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση διαφόρων οργανικών ρύπων. Ωστόσο, εξακολουθεί να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πρακτικές εφαρμογές λόγω της χαμηλής φωτοκαταλυτικής του δράσης. Ως εκ τούτου, είναι αναγκαία η ανάπτυξη νέων μεθόδων για να βελτιωθεί η φωτοκαταλυτική απόδοση του. Συγκριτικά με ένα φωτοκαταλύτη single-component, ένας σύζευκτος καταλύτης συνήθως εμφανίζει υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση. Η γενική αρχή για την ενισχυμένη φωτοκαταλυτική απόδοση αυτών των σύνθετων φωτοκαταλυτών είναι ότι έχουν διαφορετικά επίπεδα ηλεκτρονικής ενέργειας. Διάφορες στρατηγικές έχουν αναπτυχθεί για τη σύζευξη του TiO_2 με άλλα υλικά για την αναστολή του γρήγορου επανασυνδυασμού ηλεκτρονίων-οπών. Τέτοια υλικά μπορεί να είναι ευγενή μέταλλα, ιόντα μετάλλων μετάβασης (ή οξείδια τους) και άλλους ημιαγωγούς. Πρόσφατα, η προσθήκη του γραφενίου έχει αποδειχθεί ότι είναι μία από τις αποτελεσματικές μεθόδους για τη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης του TiO_2 λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του και την άριστη κινητικότητα των φορέων φορτίου..

Ωστόσο, οι μικροδομές του Οξειδίου του Γραφενίου (GO) είναι εντελώς διαφορετικές από εκείνη του παρθένου γραφενίου, λόγω της παρουσίας μεγάλης ποσότητας οξυγόνου που περιέχουν οι λειτουργικές ομάδες του, όπως υδροξύλια και εποξείδια, με αποτέλεσμα μια μεγάλη μείωση στην απόδοση των ηλεκτρονιακών του ιδιοτήτων. Ως εκ τούτου, για την παρασκευή υψηλής απόδοσης συζεύκτου Γραφενίου- TiO_2 , η διαδικασία απόοξυγόνωσης/αναγωγής του GO είναι αναγκαία προκειμένου να ανακτήσει την άριστη κινητικότητα των φορέων φορτίου. Έχει αναφερθεί ότι η υδραζίνη και το βοροϋδρίδιο του νατρίου (Sodium Borohydride) είναι εξαιρετικά αντιδραστικά για την αποτελεσματική αναγωγή του GO σε RGO.

Βέβαια, λαμβάνοντας υπόψη τις τοξικές επιπτώσεις τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον, η εξερεύνηση μιας πιο πράσινης και πιο βιώσιμης στρατηγικής αναγωγής του GO είναι σε μεγάλο βαθμό κάτι πολύ θετικό για την προετοιμασία του καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-RGO}$. Παράλληλα αποτελεί μια αποτελεσματική και πράσινη μέθοδος για την παρασκευή του συζεύματος $\text{TiO}_2\text{-RGO}$. Επιπλέον, σε πολλές επιστημονικές έρευνες έχει αποδειχθεί ότι η υδροθερμική/solvothermal μέθοδος είναι μια αποτελεσματική μέθοδος για την αναγωγή αλλά και για τη σύζευξη του GO με το Διοξείδιο του Τιτανίου. Ωστόσο, διάφοροι διαλύτες (αλκαλικό διάλυμα, αιθανόλη, οξύ, κλπ) και κάποιες πρόδρομες ενώσεις Τιτανίου (TiOI_4 , TiCl_3 , $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, TiF_4 , κλπ.) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην υδροθερμική/solvothermal διαδικασία. Λόγω της κακής σύζευξης του RGO με το TiO_2 και εξαιτίας των προβλημάτων τοξικότητας που ενδέχεται να προκαλούν οι πρόδρομες ενώσεις του Διοξειδίου του Τιτανίου, η ανάπτυξη μιας αποτελεσματικής και πράσινης μεθόδου σύνθεσης του καταλύτη ($\text{TiO}_2\text{-RGO}$) ακόμη παραμένει μια μεγάλη πρόκληση. Επιπλέον, οι ήδη δημοσιευμένες μελέτες σχετικά με τη σύζευξη του $\text{TiO}_2\text{-RGO}$ μέσω αυτής της μεθόδου επικεντρώθηκαν κυρίως στην αναγωγή του GO, και λιγότερη προσοχή έχει δοθεί στην ενίσχυση της σύζευξης του TiO_2 με τα φύλλα γραφενίου. Για αυτό το λόγο δεν αναφέρεται κάπου ο μηχανισμός σύζευξης του Διοξειδίου του Τιτανίου με το Οξείδιο του Γραφενίου. Δεδομένου της σημασίας της μεταφορά φορέα φορτίου μεταξύ του TiO_2 και RGO για την ενίσχυση της φωτοκαταλυτικής απόδοσης, είναι απαραίτητος ο έλεγχος της αλληλεπίδρασης μέσω της διεπαφής τους, προκειμένου να μουν η βάση για την σύνθεση αποδοτικότερων φωτοκαταλυτών $\text{TiO}_2\text{-RGO}$. Συγκριτικά με τους συνήθεις καταλύτες, οι καταλύτες που θα είναι εύκολα ανακυκλώσιμοι έχουν περισσότερα πλεονεκτήματα στην επεξεργασία νερού αλλά και στα συστήματα καθαρισμού[45].

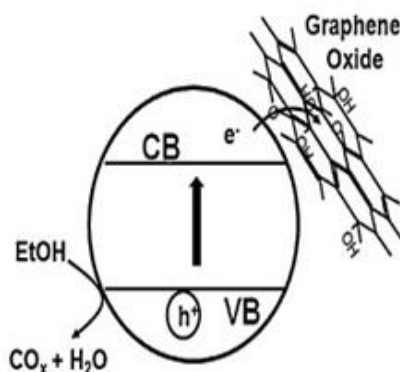
3.2.2 Σύζευξη Graphene- TiO_2

Η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ενός TiO_2 ημιαγωγού και γραφενίου, καθώς και η διαδικασία διεπιφανειακής μεταφοράς φορτίου στο νανοσύνθετο είναι σημαντική ώστε να διαλευκανθεί ο ρόλος του γραφενίου σαν ημιαγωγίμος φωτοκαταλύτης. Ο ακριβής μηχανισμός σύζευξης κατά την υδροθερμική διαδικασία δεν έχει γίνει ακόμη γνωστός. Το Γραφένιο είναι ένα ανταγωνιστικά υποψήφιο υλικό για δέκτης. Στο σύστημα Graphene- TiO_2 , τα ηλεκτρόνια του TiO_2 μπορούν να μεταφερθούν από την ζώνη αγωγιμότητας, στο γραφένιο με ένα μηχανισμό διάχυσης. Υπάρχει μια περιοχή απογύμνωσης στην επαφή Schottky του ημιαγωγού η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση της E_{Fermi} από την θέση ισορροπίας της σε ουδέτερο ημιαγωγό, δηλαδή υπάρχουν μικρές συγκεντρώσεις φορέων και κατά συνέπεια μεγάλη αντίσταση έτσι δημιουργείτε ένα φράγμα που δεν επιτρέπει την επανασύνδεση φορέων παρόλο που τα ηλεκτρόνια έχουν την τάση να ρέουν από τη υψηλότερη στη χαμηλότερη στάθμη Fermi.

Είναι γνωστό ότι η δισδιάστατη και επίπεδη π-συζευγμένη δομή, που προσδίδει στο γραφένιο εξαιρετική αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων, επιτρέπει την ταχεία μεταφορά των φορέων φορτίου και τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Η διάρκεια ζωής των φορέων φορτίου πάνω στον καταλύτη είναι παρατεταμένη, η οποία με τη σειρά της προκαλεί την παραγωγή των μεγαλύτερων ποσών των ριζοσπαστικών δομών με ισχυρή ικανότητα οξείδωσης για την αποικοδόμηση των ρύπων. Μια απεικόνιση φορτίου μεταφοράς και διαχωρισμού σε graphene/TiO₂ απεικονίζεται στην Σχήμα 3.3(β) που παρατίθεται παρακάτω. Σημαντικό είναι ότι η υπερβολική περιεκτικότητα σε γραφένιου στη σύνθεση λειτουργεί κατασταλτικά καθώς αυξάνει την πιθανότητα σύγκρουσης μεταξύ των ηλεκτρονίων και οπών, προωθώντας έτσι τον ανασυνδυασμό των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών [40],[35].

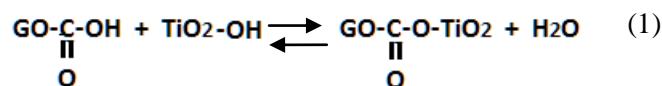
Υπερβολικά υψηλή περιεκτικότητα σε γραφένιο, επίσης, εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση φωτός. Αυτό θα οδηγήσει σε φως συγκομιδής ανταγωνισμού μεταξύ γραφενίου και TiO₂, μειώνοντας έτσι την φωτοκαταλυτική απόδοση.

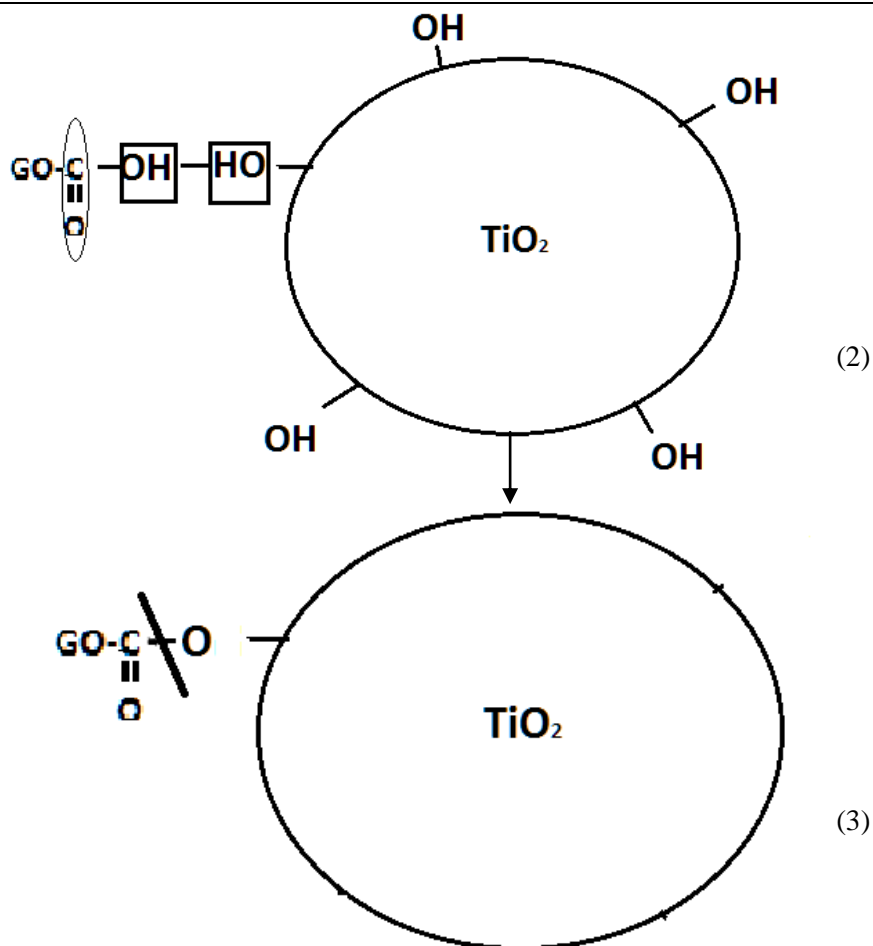
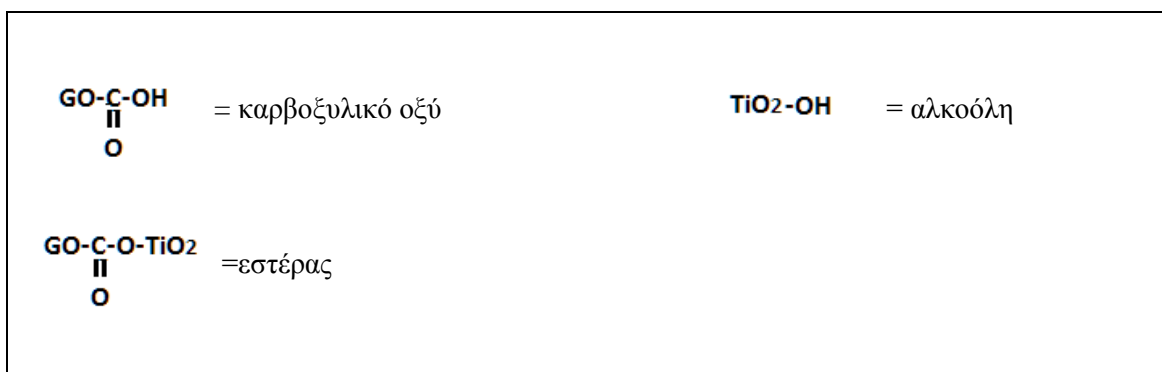
Ένα πρόβλημα που προκύπτει κατά τη διαδικασία σύζευξης των δυο ημιαγωγών είναι ότι ο ελεύθερος άνθρακας στην επιφάνεια του TiO₂ τείνει να αντιδρά με το οξυγόνο στον αέρα. Αντίθετα, όταν στο μείγμα επικρατούν ανοξικές συνθήκες, ευνοεί το ελεύθερο οξυγόνο του άνθρακα στο πλέγμα του TiO₂, σχηματίζοντας έτσι κενές θέσεις οξυγόνου, τα οποία δρουν ως παγίδες ηλεκτρονίων



Εικόνα 3.2 Σύζευξη νανο-σωματιδίων TiO₂ με οξείδιο του γραφενίου(reduced graphene oxide)

Ένας πιθανός μηχανισμός σύζευξης είναι ο παρακάτω:





Σχήμα 3.4 Πιθανός Μηχανισμός σύζευξης

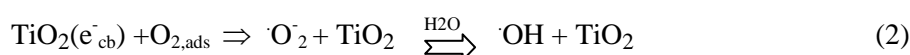
Όταν το TiO₂ βρίσκεται μέσα στο νερό στην επιφάνεια του έχει υδροξείλια(OH) και το GO έχει ομάδες καρβοξυλίων(C=O). Σπάει ο δεσμός OH-H, απομακρύνονται δίνοντας νερό, συνεπώς πραγματοποιείται αφυδάτωση, και η υπόλοιπη ένωση γίνεται όπως φαίνεται στο (Σχήμα 3.4(1)).

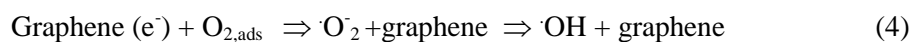
Η χημική αντίδραση που περιγράφεται στο Σχήμα 3.4(1) ονομάζεται Εστεροποίηση (οξύ+αλκοόλη=εστέρας+νερό). Αυτή η αντίδραση είναι αμφίδρομη και καταλύεται από βάσεις και από οξέα δηλαδή μπορεί να γίνει και σε όξινο και σε αλκαλικό περιβάλλον.

Σε αλκαλικό περιβάλλον η αντίδραση δεν γυρίζει πίσω, δηλαδή δεν γίνεται η ανάστροφη αντίδραση πράγμα που δεν ισχύει σε όξινο περιβάλλον. Ο δεσμός στον εστέρα σπαί σε όξινο περιβάλλον και η ένωση υδρολύεται (Σχήμα 3.4(3)). Έτσι επιτυγχάνεται η σταθερότητα του συζεύματος σε αλκαλικό περιβάλλον και αντίστοιχα η μη σταθερότητα σε όξινο περιβάλλον.

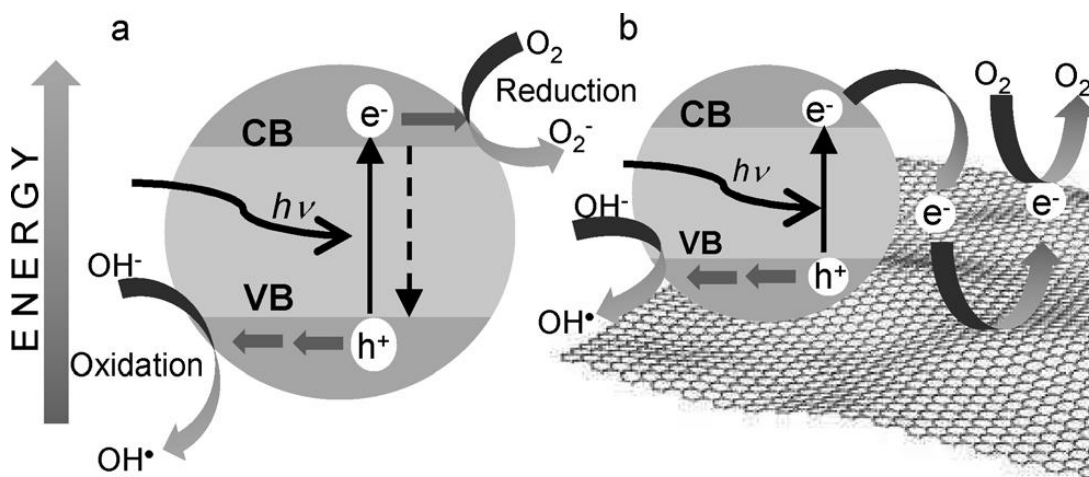
3.3 Ο ρόλος του TiO₂-RGO στη διαδικασία της φωτοκατάλυσης

Η εφαρμογή της φωτοκαταλυτικής τεχνολογίας για την αποκατάσταση της ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι μια πολύ αποτελεσματική λύση. Ο αριθμός των δημοσιεύσεων που αφορούν την περιβαλλοντική φωτοκατάλυση, συμπεριλαμβανομένων καθαρισμού του αέρα, την απολύμανση και τον καθαρισμό του νερού, την αποκατάσταση επικίνδυνων αποβλήτων, τον αυτο-καθαρισμό επιφανειών και την απόσπηση, έχει αυξηθεί σημαντικά κατά την τελευταία δεκαετία. Νέες ανεπτυγμένες διαδικασίες νανοσύνθεσης graphene-TiO₂ εξαρτώνται απόλυτα από τις τρεις αρχές της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας οι οποίες αναφέρονται στη συνέχεια αναλυτικά. Η χρήση αυτών των σύνθετων υλικών στην φωτοαποδόμηση στο πλαίσιο τόσο της ορατής όσο και της υπεριώδους ακτινοβολίας φωτός έχει ερευνηθεί εκτενώς. Σε μια πρόσφατη έκθεση η νανοκατασκευή ιδιαίτερα τυλιγμένου φωτοδραστικού γραφενίου-τιτανίου (ανατάσιου) ήρθε στην επιφάνεια [37],[36]. Η σύνθεση έδειξε μια αξιοσημείωτη βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων, σε σύγκριση με τα μοναχικά νανοσωματίδια TiO₂, για την αποικοδόμηση ρύπων κάτω από συνθήκες ορατού φωτός. Οι ερευνητές αποδίδουν τη σημαντική βελτίωση στη μείωση του ενεργειακού χάσματος (3,2 - 2,8 eV) του TiO₂ στη σύνθεση, έτσι θα επιτρέπεται μεγαλύτερη απορρόφηση του ορατού φωτός και αποτελεσματική μεταφορά των ηλεκτρονίων. Ο μηχανισμός της διαδικασίας φωτοαποδόμησης είναι ο εξής. Τα ηλεκτρόνια σθένους του TiO₂ απλά ανάγονται στην ζώνη αγωγιμότητας, λόγω του αρκετά χαμηλού ενεργειακού χάσματος του καταλύτη graphene-TiO₂. Τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μπορούν να παγιδευτούν από τα μόρια του O₂, οδηγώντας στο σχηματισμό μονήρους οξυγόνου και ρίζες υδροξυλίου (COH). Αυτά τα δραστικά είδη οξυγόνου (ROS), στη συνέχεια μπορούν να συμμετάσχουν στην οξειδωτική αποσύνθεση των προσροφημένων μορίων του ρύπου, πάνω στην επιφάνεια του. Επιπλέον, οι φωτοπαραγόμενες οπές συμμετέχουν στο σχηματισμό του COH μέσω προσρόφησης νερού ή επιφανειακών ομάδων υδροξυλίου. Οι κύριες οδοί του μηχανισμού φωτο-αποδόμησης μπορεί να περιγραφεί με τις εξισώσεις (1) έως (5).





Όπως τονίστηκε επανειλημμένες φορές οι ετερογενείς φωτοκαταλύτες προσφέρουν μεγάλες δυνατότητες για την μετατροπή της ενέργειας φωτονίων σε χημική ενέργεια. Όταν ένας ημιαγωγός ακτινοβολείται από ένα φωτόνιο του φωτός που ισοδυναμεί με το ενεργειακό χάσμα, τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τη ζώνη σθένους (VB) στη ζώνη αγωγιμότητας (CB), δημιουργώντας ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής, τα οποία είναι υπεύθυνα για την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Ωστόσο, τα φωτοπαραγόμενα ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής έχουν ένα πολύ μικρό χρόνο ανασυνδυασμού της τάξης των 10^{-9} sec, ενώ ο χρόνος για την χημική αντίδραση του TiO_2 με προσροφημένο ρύπο είναι στην περιοχή από $10^{-8} - 10^{-3}$ sec. Ο ταχύς ανασυνδυασμός των ηλεκτρονίων και οπών είναι ένας από τους κύριους λόγους για τη χαμηλή φωτοκαταλυτική απόδοση. Μια σχηματική παράσταση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας του TiO_2 δείχνεται στο Σχήμα 3.3.α. Άλλος λόγος για την τρέχουσα χαμηλή ηλιακή απόδοση του TiO_2 είναι η ανικανότητά του να απορροφά ορατό φως [35].



Σχήμα 3.3 Μία σχηματική απεικόνιση ενός α) φωτοκατάλυση TiO_2 και β) φορτίο μεταφορά και διαχωρισμό στη σύνθεση graphene/ TiO_2 .

Αυτό σημαίνει ότι το TiO_2 μπορεί να ενεργοποιηθεί μόνο με υπεριώδη ακτινοβολία φωτός σε μήκη κύματος $\lambda < 380$ nm, η οποία αποτελεί μόνο ένα μικρό κλάσμα (5%) του συνολικού ηλιακού φάσματος που φθάνει στην επιφάνεια της γης. Ως εκ τούτου, η σύζευξη του TiO_2 με γραφένιο κερδίζει την προσοχή διότι παρουσιάζει την ευκαιρία για ταυτόχρονη κάλυψη και των τριών μηχανισμών φωτοκαταλυτικής ενίσχυσης: 1) αύξηση απορροφητικότητας των ρύπων, 2) εύκολη μεταφορά φορτίου αλλά και του διαχωρισμού, και 3) μεγάλο φάσμα απορρόφησης φωτός. Βέβαια είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι η πρόοδος του συζεύγματος graphene- TiO_2 στην φωτοκατάλυση θα πρέπει πρώτα να αποδοθεί στην αυξημένη προσροφητικότητα των μορίων του ρύπου, η οποία αποτελεί προϋπόθεση για την καλή

φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Είναι γνωστό ότι ανθρακούχα υλικά έχουν εξαιρετικές ιδιότητες προσρόφησης γι αυτό χρησιμοποιούνται σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές [37].

Οι περισσότερες βιομηχανικές βαφές και γενικά οι ρύποι τυπικώς είναι αρωματικής φύσεως και έτσι δίνεται η δυνατότητα δημιουργίας π-π ζωνών αλληλεπίδρασης με τις αρωματικές περιοχές στο γραφένιο. Αυτή η διαδικασία προσρόφησης αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση των οργανικών μορίων κοντά στην καταλυτική επιφάνεια. Το εμπλουτισμένο περιβάλλον των πλησιέστερων ουσιών προς τη καταλυτική επιφάνεια είναι ένας σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στη βελτίωση της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης. Όσο αφορά τον τρίτο μηχανισμό της φωτοκαταλυτικής εξάρτησης που είναι το ευρύ φάσμα απορρόφησης του φωτός, χρησιμοποιώντας διάχυτη ανάκλαση ακτινοβολίας φάσματος UV / Visible, έχει αναφερθεί ενισχυμένη απορρόφηση του συζεύματος GO-TiO₂ σε ολόκληρη την ορατή περιοχή και μια σαφής μετατόπιση προς το ερυθρό της σχετικής αιχμής απορρόφησης του TiO₂. Αυτές οι παρατηρήσεις έδειξαν ότι μείωση του ενεργειακού χάσματος του νανοκρυσταλλικού TiO₂ συνέβη με την εισαγωγή του γραφενίου. Ως αποτέλεσμα το φάσμα απόκρισης να εκτείνεται περίπου στα 400-410 nm (που αντιστοιχούν στο βιολετί-μπλε περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος), αν και μια πιο αποτελεσματική χρήση του ηλιακού φάσματος θα μπορούσε να επιτευχθεί. Η φωτοενεργότητα του γραφενίου-TiO₂ στο ορατό φως έχει διευκολύνει την εφαρμογή της περιβαλλοντικής αποκατάστασης στην πράξη [38].

3.4 Συνοπτικά για το RGO-TiO₂

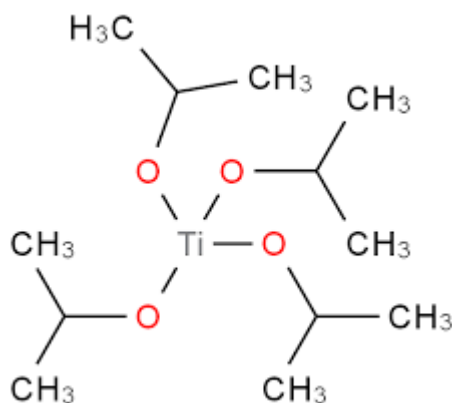
Συμπερασματικά, η σύνθεση RGO-TiO₂ παρουσιάζει ένα αποτελεσματικό υλικό προσρόφησης. Η ηλεκτρονική αγωγιμότητα του γραφενίου με π-π δομή σύζευξης της, ενισχύει την φωτοκαταλυτική δράση με την καταστολή του ανασυνδυασμού των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών. Επιπλέον, η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής του TiO₂ έχει θεωρηθεί ως σημαντική επίδραση του γραφενίου σε καταλύτη TiO₂ ώστε να ενισχυθεί η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του TiO₂. Οι φωτοκαταλυτικές δραστηριότητες του καθαρού TiO₂ και RGO-TiO₂ σε διαφορετική αναλογία βάρους του γραφενίου έχουν εξεταστεί. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το RGO-TiO₂ παρουσιάζει υψηλότερη φωτοκαταλυτική δράση από εκείνα του καθαρού TiO₂ υπό ακτινοβολία υπεριώδους και ορατού φωτός. Η αύξηση στην φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του RGO-TiO₂ αποδίδεται στη βελτίωση της προσροφησιμότητας, στην ταχύτητα μεταφοράς φορτίου και στην φωτοαπόκριση στην περιοχή ορατού φωτός.

Για να βρεθεί ένα ευρύτερο φάσμα εφαρμογών, χρειάζεται να γίνει πλήρως κατανοητός ο μηχανισμός της ενίσχυσης του νανοςύνθετου Graphene-TiO₂ με τη διαδικασία της υδροθερμικής μεθόδου. Και για να γίνει αυτό, πραγματοποιείται εκτεταμένη έρευνα σχετικά με τις μηχανιστικές λεπτομέρειες των θερμικών-ενεργειακών αντιδράσεων, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις διεπαφής των επιφανειών μεταξύ γραφενίου και TiO₂. Οι έρευνες σήμερα επικεντρώνονται σε λειτουργικούς υπολογισμούς, για τον χαρακτηρισμό του τρόπου σύνδεσης της επιφάνειας του γραφενίου και της επιφάνειας του τιτανίου.

Σημαντική μεταφορά φορτίου από γραφένιο σε TiO₂ έχει παρατηρηθεί, η οποία οδήγησε στη συσσώρευση οπών (p-τύπου ντόπινγκ) στο στρώμα γραφενίου. Είναι ενδιαφέρον ότι, τα ηλεκτρόνια πάνω από τη ζώνη σθένους (VB) θα μπορούσε να είναι άμεσα διεγερμένα από το γραφένιο, στην ζώνη αγωγιμότητας (CB) του TiO₂ κάτω από ορατό φάσμα ακτινοβολίας. Η μελέτη αυτή αποκαλύπτει το νέο ρόλο του γραφενίου ως ευαισθητοποίησης του TiO₂, που σημαίνει ότι ο μηχανισμός πίσω από τη σύνθεση Graphene-TiO₂ είναι πιο περίπλοκη από ό,τι αναμενόταν. Επιπλέον, οι περισσότερες μελέτες που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα αποδίδουν την ενισχυμένη φωτοκαταλυτική απόδοση των νανοςύνθετων στο ρόλο του γραφενίου ως μέσο για τη σύλληψη/μεταφορά ηλεκτρονίων. Ωστόσο, λίγα είναι γνωστά για το πώς να βελτιστοποιηθεί η χρήση της αγωγιμότητας των ηλεκτρονίων του γραφενίου για την ορθολογική κατασκευή πιο αποτελεσματικών νανοςύνθετων για τους επιλεκτικούς βιολογικούς μετασχηματισμούς. Η σύνθεση υψηλής ποιότητας graphene-TiO₂ είναι επίσης πολύ δύσκολη, λόγω της παρουσίας ελαττωμάτων ή οξειδωσης στην εν μέρει αποκατάσταση του γραφενίου. Ως εκ τούτου, ένας πιο προσεκτικός σχεδιασμός των νανοϋλικών καλείται να επιτύχει καλύτερη φωτοκαταλυτική απόδοση. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τον έλεγχο της μορφολογίας, της πορώσιμότητας, της δραστηριότητας των επιφανειακών θέσεων, και ούτω καθεξής. Ευκαιρίες έρευνας και ανακάλυψης υπάρχουν για τα σύνθετα συστήματα Graphene-TiO₂. Η ικανότητα να προσαρμόζονται και να κατασκευάζονται μεγάλα ποσά των ομοιογενών σύνθετων υλικών και η περαιτέρω έρευνα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας καθώς και η τυποποίηση τους είναι απαραίτητη. Υπάρχουν αρκετά ζητήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν πριν κορεστούν οι εφαρμογές του συζεύματος αυτού. Η σύνθεση Graphene-TiO₂ αναμένεται να αναπτυχθεί ακόμη περισσότερο ως ένα ισχυρό μέσο για την αντιμετώπιση των διαφόρων ενεργειακών και περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση καταλυτών Διοξειδίου του Τιτανίου χρησιμοποιώντας μία πρόδρομη ένωση του (Titanium IV Isopropoxide), συζευγμένων με οξείδιο του γραφενίου χρησιμοποιώντας την πράσινη Υδροθερμική μέθοδο και η μελέτη διαφόρων παραμέτρων σύνθεσης όπως (α) ο χρόνος σύζευξης, (β) η περιεκτικότητα σε οξείδιο του γραφενίου, (γ) το είδος του διαλύτη, (δ) το pH και (ε) η θερμοκρασία.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των καταλυτών χρησιμοποιώντας οργανικούς ρύπους (Phenol, BPA και 17 α .ethynylestradiol).



Όσο αφορά τον χαρακτηρισμό των καταλυτών, ο πιο ενδεδειγμένος και σωστός τρόπος χαρακτηρισμού ενός καταλύτη είναι η χρήση μια από τις παρακάτω μεθόδους:

A. Στοιχειακή ανάλυση-Δομικός χαρακτηρισμός

1. Ατομική Φασματομετρία (ICP-OES, ICP-MS, XRF, LIBS)
2. Μοριακή Φασματομετρία / Δομικός Χαρακτηρισμός (Raman/IR, XRD)
3. Χαρακτηρισμός Επιφανειών (SEM-EDAX, AFM)
4. Φασματομετρία Μάζας (SIMS, TOF-SIMS)

B. Οπτικός χαρακτηρισμός

1. Φασματοσκοπία Ανακλαστικότητας/Διαπερατότητας
2. Ελλειψομετρία
3. Φασματοσκοπία Διαμόρφωσης (PR/ER)
4. Φασματοσκοπία RAMAN σε στερεά

Κεφάλαιο 4^ο

-Πειραματική διαδικασία-

4.1 Χημικά αντιδραστήρια και Πειραματικός εξοπλισμός

(Α) Χημικά αντιδραστήρια

(α) Για τη σύνθεση Οξειδίου του Γραφενίου και σύνθετων καταλυτών TiO_2 -RGO

Για την διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη και για τη συνθεση των καταλυτών χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- Alfa Aesar (**graphite powder**, synthetic, ~325mesh, 99.9995%)

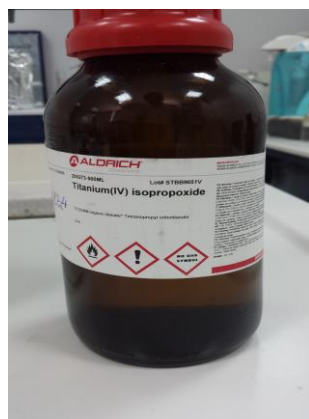
- **Sulphuric acid** (H_2SO_4 , >99.99%), **potassium permanganate** (KMnO_4 , 99+%, A.C.S Reagent), **sodium nitrate** (NaNO_3 , $\geq 99\%$), **hydrogen peroxide solution** (H_2O_2 , 30%), **hydrochloric acid** (HCl , 36-38%), **barium chloride** (BaCl_2), **phosphorus pentoxide** (P_2O_5 , $\geq 98.0\%$ ACS Reagent) were obtained from Sigma-Aldrich

- **potassium peroxodisulfate** ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\geq 99.0\%$ A.C.S Reagent) persuaded from Fluka

- **Filters** (porosity 11 μm , Qualitative Circles 110mm, Cat No 1001 110 were obtained from Whatman.

- **Absolute ethanol** ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\geq 98\%$), **2-propanol** ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\geq 99.8\%$, A.C.S Reagent) and **methanol** (CH_4O , $\geq 99.8\%$, A.C.S Reagent) were persuaded from Sigma-Aldrich.

- **TiO_2** , (**P25** Aeroxide, 20% rutile, 80% anatase από την εταιρεία EVONIK, και **Titanium Isopropoxide** (Tetra isopropyl Orthotitanate) από την Sigma-Aldrich).



Εικόνα 4.1 Tetra isopropyl Orthotitanate

(β) Για τα πειράματα φωτοκαταλυτικής διάσπασης οργανικών ρύπων

Για τα πειράματα φωτοκατάλυσης που πραγματοποιήθηκαν για τον έλεγχο της δραστηρότητας των φωτοκαταλυτών που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- 17 α -ethinylestradiol (EE2), > 98% από την εταιρεία Fluka
- Phenol (pH_{OH}), 99%, από την Sigma Aldrich
- Bisphenol A (BPA), +99% από την Sigma Aldrich

Β) Πειραματικός εξοπλισμός



Εικόνα 4.2 (1) Θάλαμος ακτινοβολήσης (με 4 λαμπτήρες F20W/350BL, Sylvania , Blacklight, LAMP UVA)



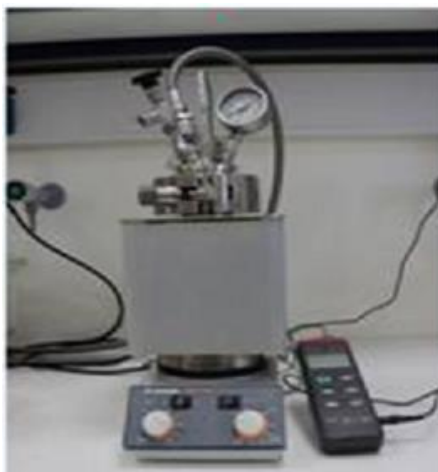
Εικόνα 4.3 High Performance Liquid Chromatography, HPLC) με ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και φθορισμού (474 Scanning Fluorescence Detector) του οίκου Waters



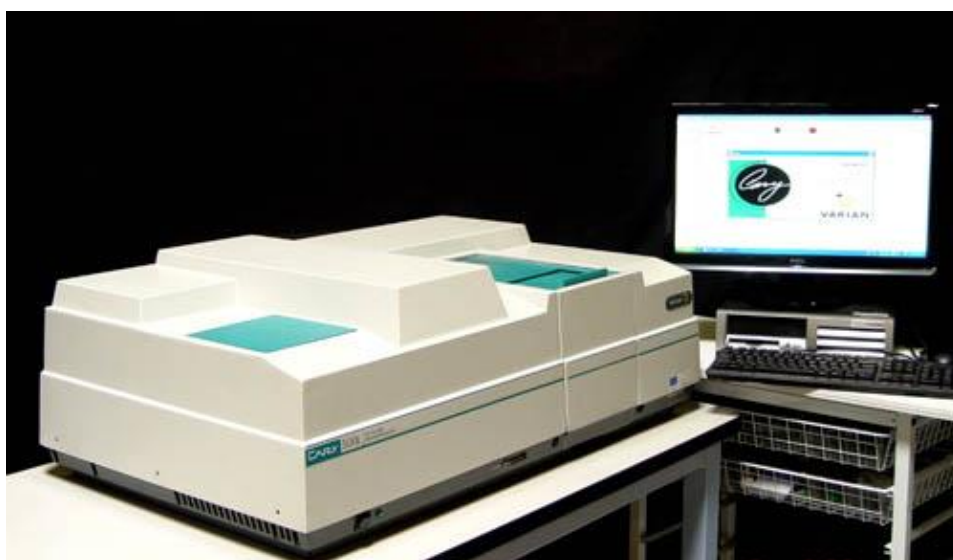
Εικόνα 4.4 (δεξιά) Συσσκευή φυγοκέντρισης Centrifuge 5415D της Eppendorf, (αριστερά) Ζυγός SBC 21 της εταιρίας SCALTEC



Εικόνα 4.5 (δεξιά) Πεχάμετρο METTLER TOLEDO, MP 225 ,(αριστερά) Συσσκευή υπερήχων (Elma Ultrasonic Cleaner S30 -2.75L).



Εικόνα 4.6 High-Pressure Laboratory Reactor, Berghof, BR-200



Εικόνα 4.7 Cary 400 bio Uv-visible spectroscopy



Εικόνα 4.8 (Αριστερά) Φυγόκεντρος Sigma 4-16K

(Δεξιά) Φούρνος (BINDER)

4.2 Σύνθεση Φωτοκαταλυτών

4.2.1 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου

•Οξείδωση Γραφίτη κατά Hummers-

Η διαδικασία σύνθεσης του οξειδίου του γραφίτη πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μία τροποποιημένη μορφή της μεθόδου Hummers. Συγκεκριμένα, σε 500 mL πυκνού H_2SO_4 προστίθενται 10 gr γραφίτη. Το μίγμα παρέμεινε υπο ανάδευση για 12h.

Στη συνέχεια, προστίθενται σταδιακά 5gr NaNO_3 , έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές μίγμα. Η προσθήκη του NaNO_3 , πραγματοποιείται σε παγό-λουτρο ($T^\circ\text{C} = 0^\circ\text{C}$) και υπό συνεχή ανάδευση. Η διαδικασία οξείδωσης του γραφίτη συνεχίζεται με αργή προσθήκη 30gr KMnO_4 ($T = 0^\circ\text{C}$). Η θερμοκρασία του δείγματος παρέμεινε $< 5^\circ\text{C}$. Στη συνέχεια, το σκεύος που περιέχει το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε περιβαλλοντικές συνθήκες στους $36 \pm 2^\circ\text{C}$ και αναδεύεται σε αυτή την θερμοκρασία για 2 ώρες, σχηματίζοντας μία παχύρευστη καφέ-πράσινη πάστα και το διάλυμα αρχικά ήταν 32°C . Μέσα σε μία ώρα το διάλυμα έφτασε τους 36°C . Η διαδικασία συνεχίστηκε για άλλη μία ώρα στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας. Μετά από 2 ώρες ανάδευσης, υπερκαθαρό νερό προστέθηκε με την ακόλουθη διαδικασία: σε παγοκύστες προστίθεται υπερκαθαρό νερό συνολικού όγκου 1,5 Lt. Σε ένα επίμηκες δοχείο χωρητικότητας 2Lt, παγάκια προστίθεται βραδέως στο μίγμα, έτσι ώστε η όλη διαδικασία να γίνει σε χαμηλή θερμοκρασία ($\sim 0^\circ\text{C}$). Στη συνέχεια, 50cm² του H_2O_2 προστέθηκαν αργά, πάντοτε υπό συνεχή ανάδευση. Παρατηρήθηκε μια αλλαγή στο χρώμα του διαλύματος σε κίτρινο και το σχηματισμό φυσαλίδων σε όλο τον όγκο του διαλύματος. Το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση για μια ώρα. Μετά από αυτό, το διάλυμα διηθήθηκε χρησιμοποιώντας διηθητικό χαρτί. Το ίζημα συλλέχθηκε και διαλύθηκε σε 1Lt απιονισμένο νερό και παρέμεινε υπο ανάδευση για 12h. Οι πλύσεις με απιονισμένο νερό ακολουθηθήθηκε από 4 πλύσεις με διάλυμα HCl , 3,4% v/v (που διαρκεί μία ημέρα κάθε πλύση). Στη συνέχεια, το ίζημα υποβλήθηκε σε επεξεργασία υπό αλκαλικές συνθήκες, προσθέτοντας στάγδην συμπυκνωμένο διάλυμα NaOH μέχρι να επιτευχθεί η τιμή pH 10. Το νέο διάλυμα παρέμεινε υπο ανάδευση για μία ημέρα. Μετά από αυτή τη διαδικασία, προστέθηκε συμπυκνωμένο διάλυμα HCl στάγδην έως ότου επιτευχθεί η τιμή pH 1. Το διάλυμα παρέμεινε υπο ανάδευση 12h. Τέλος, το διάλυμα διηθήθηκε και το ίζημα πλύθηκε δύο φορές με υπερκαθαρό νερό και ξηράθηκε υπό κενό.



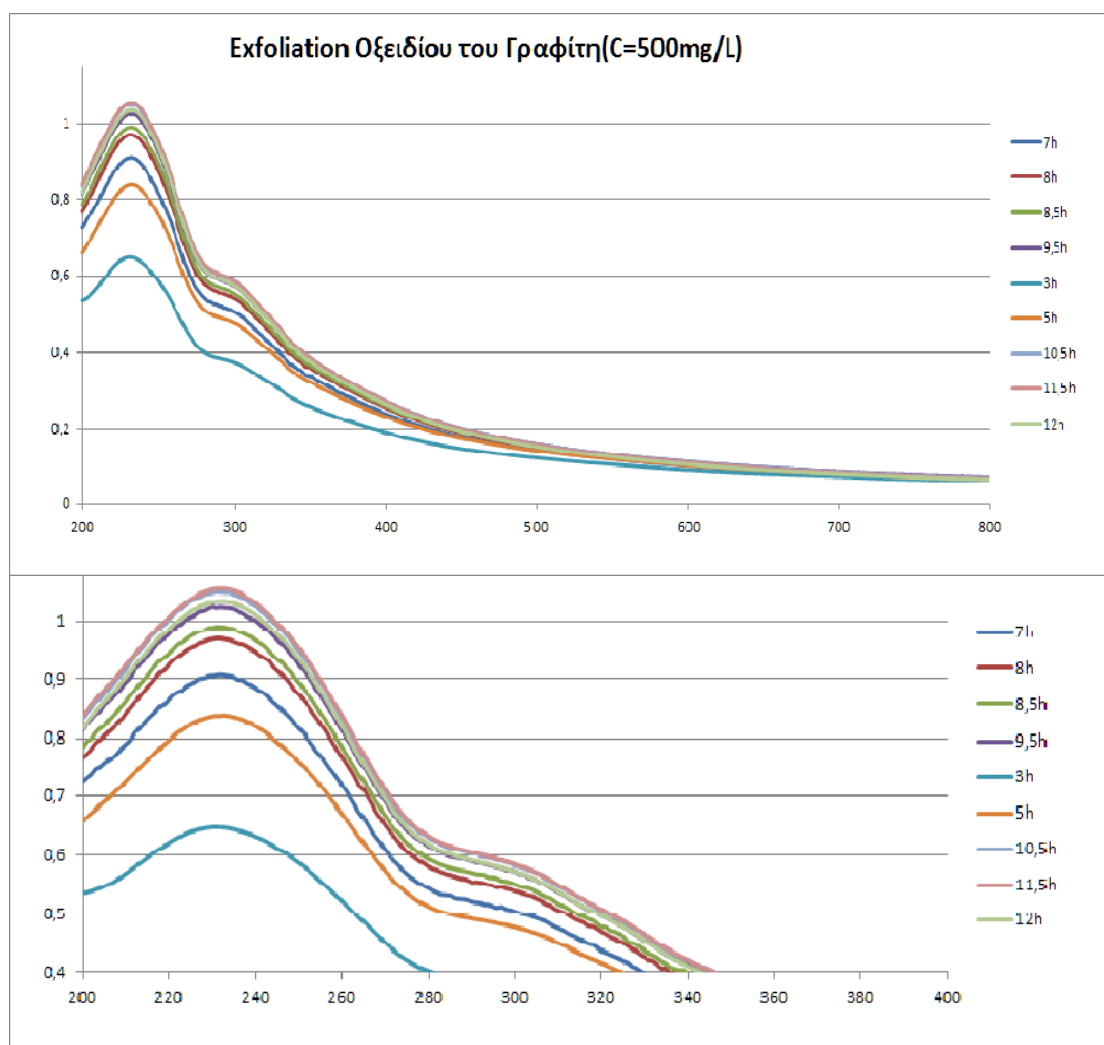
Εικόνα 4.9(a) Διαδικασία οξείδωσης γραφίτη (μέθοδος Hummers)

-Διαδικασία «απολέπισης» του οξειδίου του γραφίτη (Exfoliation process)-

Η διαδικασία της οξείδωσης του γραφίτη ακολουθείται από την διαδικασία «απολέπισης» (exfoliation) του οξειδίου του γραφίτη. Συγκεκριμένα, υδατικό διάλυμα οξειδίου του γραφίτη συγκέντρωσης 0,5 g/L, τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για 11 ώρες. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας εξαρτάται από το φάσμα απορρόφησης του φωτός από το διάλυμα με τη χρήση του UV-spectrum. Όταν η κορυφή η οποία ανιχνεύεται σε μήκος κύματος $\lambda=230\text{nm}$ φανεί ότι σταθεροποιείται, τότε αφαιρείται το διάλυμα από τους υπέρηχους. Το pH του διαλύματος μετά την διαδικασία του exfoliation ήταν $\text{pH}=4,07$. Το καφέ αιώρημα που προκύπτει, φυγοκεντρείται 2 φορές στις 4000 rpm για 15 λεπτά στους 20°C ώστε να απομακρυνθούν τα μεγάλα σωματίδια (un-exfoliated graphite oxide). Το υπερκείμενο διάλυμα στην συνέχεια συλλέγεται και φυγοκεντρείται σε πολύ υψηλή ταχύτητα, (δηλ. 12.000 rpm) δύο φορές για 300 minutes έως ότου το υπερκείμενο διάλυμα να είναι πρακτικά διαφανές. Το στερεό ίζημα από τη φυγοκέντριση υψηλής ταχύτητας συλλέχθηκε και ξηράθηκε υπό κενό για περίπου 2 βδομάδες (graphene oxide, GO) (Εικόνα 4.9(b) δεξιά).



Εικόνα 4.9(b) (Δεξιά) Ξηραντήρας, (Αριστερά) Λουτρό υπερήχων (ultrasonic bath)



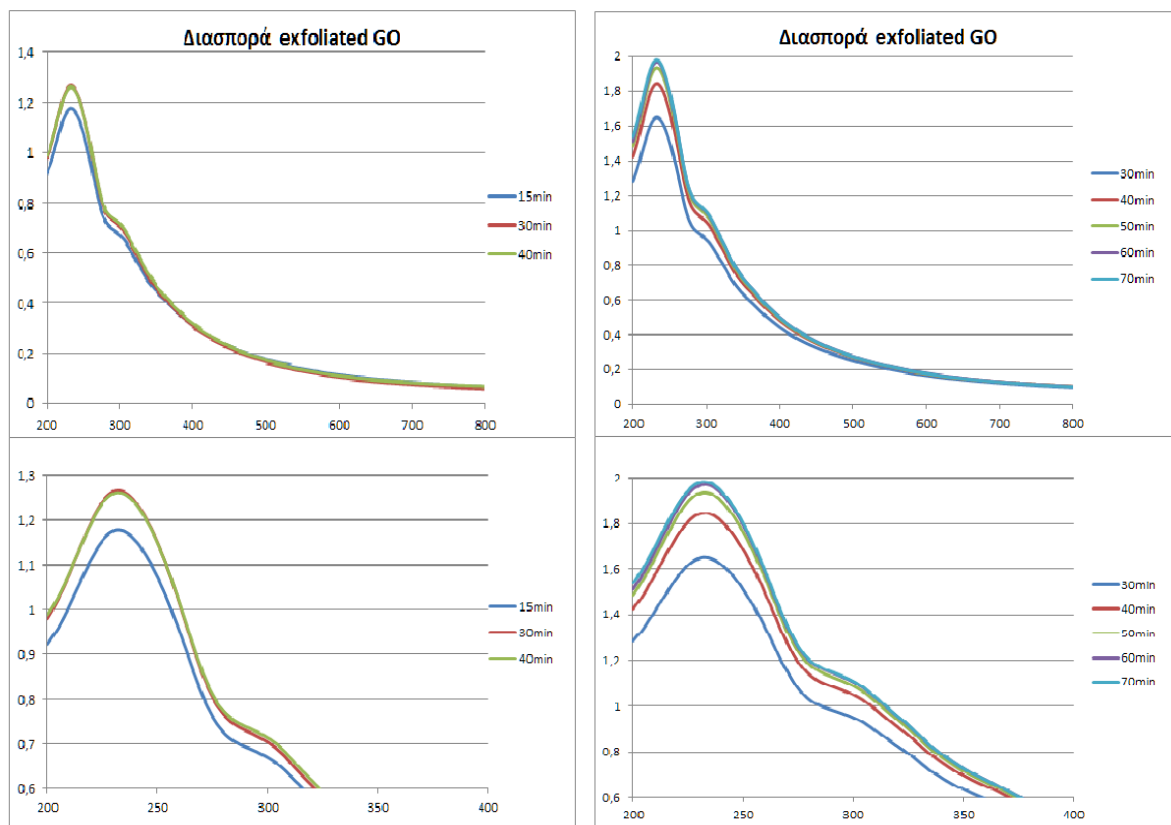
Γράφημα 4.1 Μέτρηση Απορρόφησης του Graphite Oxide κατά τη διαδικασία του exfoliation

4.2.2 Υδροθερμική Διαδικασία Σύνθεσης Καταλυτών

«Σύζευξη Ισοπροξειδίου του Τιτανίου(TiP) - Οξειδίου του Γραφενίου(GO)»

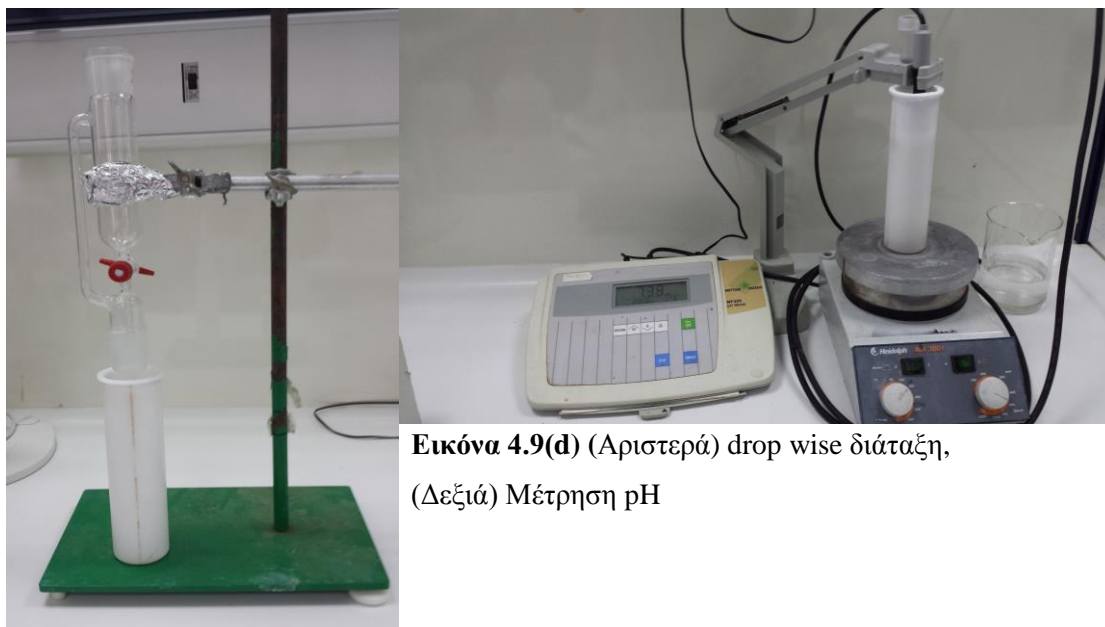
Για την διαδικασία σύνθεσης του καταλύτη χρησιμοποιήθηκε, μία προδρομη ένωση του TiO_2 , ποσότητα οξειδίου του Γραφενίου (GO), αιθανόλη και “υπερκάθαρο” νερό (ultrapure water). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα TIP μάζας $M=2,8422\text{gr}$, ποσότητα οξειδίου του Γραφενίου(GO) μάζας $M=8\text{mg}$ (1% αναλογία συγκέντρωσης GO/TiO_2) και $M=40\text{mg}$ (5% αναλογία συγκέντρωσης GO/TiO_2), και δύο διαλύτες: αιθανόλη (EtOH) όγκου $V=50\text{mL}$ και υπερκάθαρο νερό (Ultrapure water) όγκου $V=100\text{mL}$. Αρχικά, προστέθηκαν σε μία ογκομετρική φιάλη των 200mL, 100mL ultrapure water και η ποσότητα απολεπισμένου Γραφενίου (exfoliated GO) και οδηγήθηκαν στο λουτρό υπερήχων έως ότου επιτευχθεί, διάλυση και διασπορά των στερεών φύλλων του Γραφενίου (GO sheets) σε όλο του διάλυμα (Εικόνα 4.9(b)). Αυτό ανιχνεύεται με τη μέτρηση της απορρόφησης του φωτός των exfoliated GO που αιωρούνται στο διάλυμα, με τη χρήση του UV-spectrum (Γράφημα 4.2).

Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται σε ένα δοχείο από τεφλόν των 200mL και παραμένει υπό ανάδευση.



Γράφημα 4.2 Μέτρηση Απορρόφησης του exfoliated Graphite Oxide κατά τη διαδικασία της διασποράς των Graphene sheets (αριστερά $C_{GO}=0,8\text{mg/L}$, δεξιά $C_{GO}=4\text{mg/L}$)

Η ποσότητα του Ισοπροποξειδίου του Τιτανίου τοποθετήθηκε σταγόνα-σταγόνα μέσα στην αιθανόλη (EtOH) και το διάλυμα που προέκυψε προστέθηκε πάλι σταγόνα-σταγόνα μέσα στο διάλυμα “Exfoliated GO-Νερού” εντός του δοχείου από τεφλόν. Στη συνέχεια με τη χρήση buffers (NaOH & HCl) ρυθμίστηκε το pH στις επιθυμητές τιμές(3-5-9) (Εικόνα 4.9(d)).

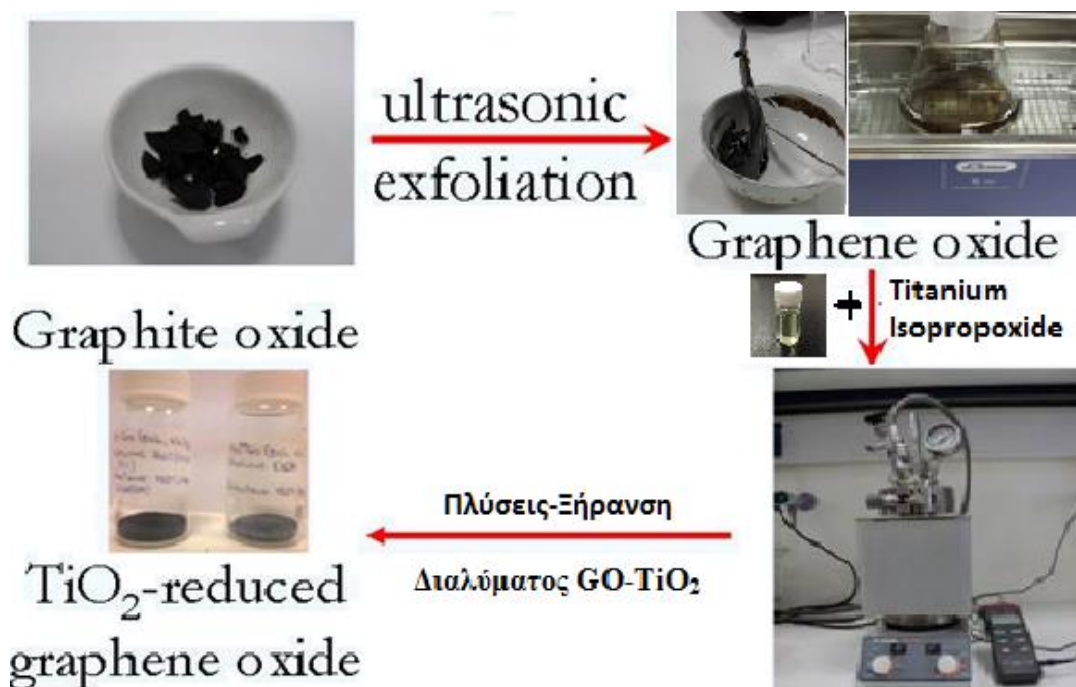


Εικόνα 4.9(d) (Αριστερά) drop wise διάταξη,
(Δεξιά) Μέτρηση pH

Τέλος, το δοχείο(τεφλόν) με το διάλυμα μας τοποθετήθηκε μέσα στον αντιδραστήρα για την εκκίνηση της διαδικασίας σύζευξης του TiO_2 -GO και την αναγωγή του GO σε RGO. Ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα και το διάλυμα παρέμεινε υπο ομαλή ανάδευση σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας (Εικόνα 49(e)).



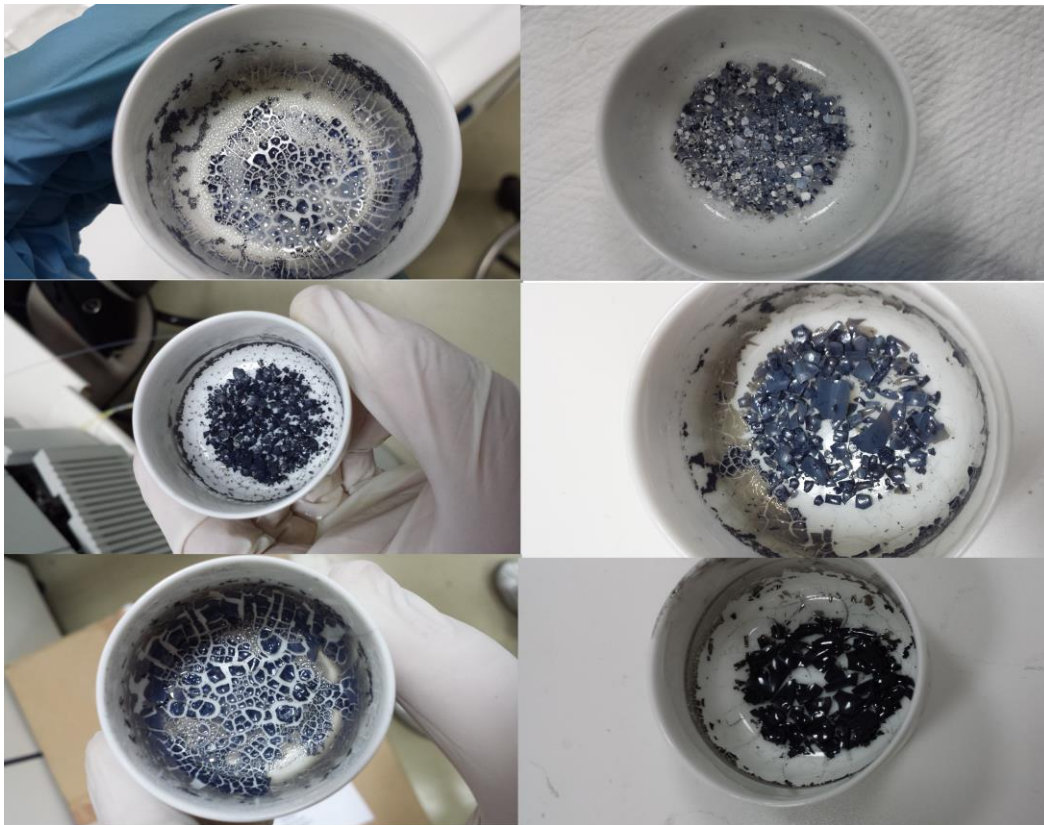
Εικόνα 4.9(e) Υδροθερμικός Αντιδραστήρας



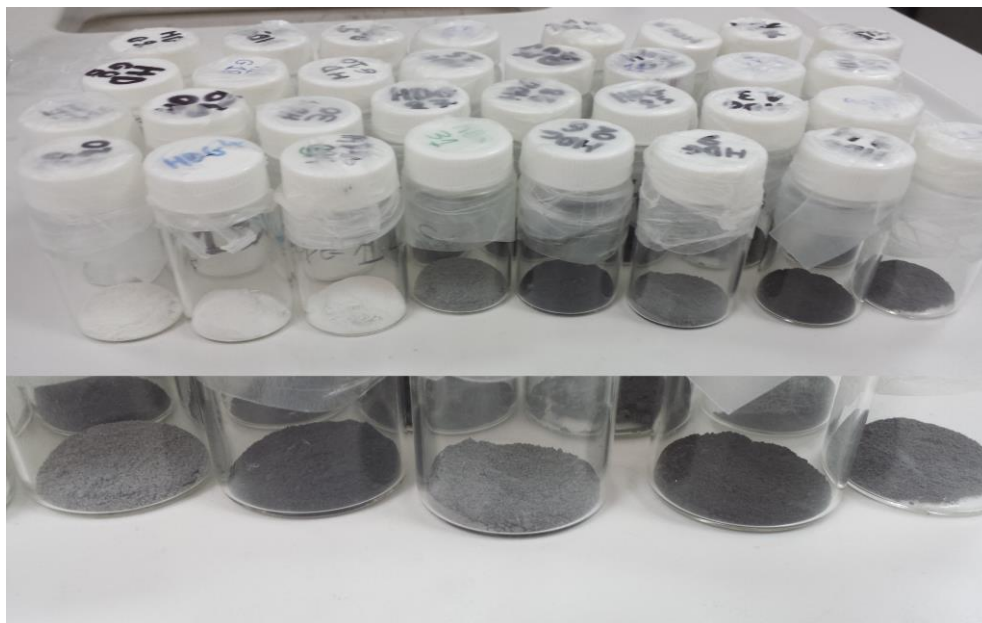
Εικόνα 4.9(e) Περίληπτικά η διαδικασία exfoliation, αναγωγής & σύζευξης του GO με TiO_2

Στη συνέχεια μετά από συγκεκριμένο χρόνο, το προκύπτον εναιώρημα αφαιρέθηκε από τον αντιδραστήρα και φυγοκεντρήθηκε στις 10000rpm για 15min. Ακολούθησε, μέτρηση του pH του υπερκείμενου διαλύματος και στην συνέχεια το ίζημα επαναδιαλύθηκε σε απιονισμένο νερό και φυγοκεντρήθηκε σε υψηλή ταχύτητα (10000 rpm) για 15min, διαδικασία η οποία επαναλήφθηκε πέντε φορές.

Στην συνέχεια, το ίζημα συλλέχθηκε και ξηράθηκε σε φούρνο στους 35°C για 48 ώρες, για να πάρουμε τον τελικό στερεό καταλύτη όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 4.10(a)*



Εικόνα 4.10(a) Καταλύτες που μόλις έχουν βγει από τον φούρνο



Εικόνα 4.10(b) Τελικοί κονιορτοποιημένοι καταλύτες
(Συζεύγματα RGO-TiO₂ και Καταλύτες Τιτανίου)

Στην παραπάνω διαδικασία μεταβλήθηκαν τέσσερις παράμετροι, ο χρόνος, η θερμοκρασία, το pH, η περιεκτικότητα του οξειδίου του γραφενίου σε σχέση με το TiO₂. Στον παρακάτω πίνακα περιλαμβάνονται και οι 32 φωτοκαταλύτες οι οποίοι συντέθηκαν χρησιμοποιώντας τη παραπάνω πειραματική διαδικασία σύνθεσης.

Πίνακας 5 Καταλύτες TiO₂ και Συζευγμένου TiO₂ με Γραφένιο

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύζευξης	pH Σύζευξης	Αναλογίες GO-TiO ₂
HDG1	180 ⁰ C	24h	5	1%(8mg-2,8422gr)
HDG2	180 ⁰ C	24h	5	TIP=2,8422gr
HDG3	180 ⁰ C	12h	5	1%(8mg-2,8422gr)
HDG4	180 ⁰ C	12h	5	TIP=2,8422gr
HDG5	180 ⁰ C	24h	9	1%(8mg-2,8422gr)
HDG6	180 ⁰ C	24h	9	TIP=2,8422gr
HDG7	180 ⁰ C	12h	9	1%(8mg-2,8422gr)
HDG8	180 ⁰ C	12h	9	TIP=2,8422gr
HDG9	120 ⁰ C	24h	5	1%(8mg-2,8422gr)
HDG10	120 ⁰ C	24h	5	TIP=2,8422gr
HDG11	120 ⁰ C	12h	5	1%(8mg-2,8422gr)
HDG12	120 ⁰ C	12h	5	TIP=2,8422gr
HDG13	120 ⁰ C	24h	3	1%(8mg-2,8422gr)
HDG14	120 ⁰ C	24h	3	TIP=2,8422gr
HDG15	120 ⁰ C	12h	3	1%(8mg-2,8422gr)
HDG16	120 ⁰ C	12h	3	TIP=2,8422gr
HDG17	180 ⁰ C	24h	3	1%(8mg-2,8422gr)
HDG18	180 ⁰ C	24h	3	TIP=2,8422gr
HDG19	180 ⁰ C	12h	3	1%(8mg-2,8422gr)
HDG20	180 ⁰ C	12h	3	TIP=2,8422gr
HDG21	120 ⁰ C	12h	5	5%(40m-2,8422gr)
HDG22	120 ⁰ C	24h	5	5%(40mg-2,8422gr)
HDG23	120 ⁰ C	12h	3	5%(40mg-2,8422gr)
HDG24	120 ⁰ C	24h	3	5%(40mg-2,8422gr)
HDG25	180 ⁰ C	12h	3	5%(40mg-2,8422gr)
HDG26	180 ⁰ C	24h	3	5%(40mg-2,8422gr)
HDG27	180 ⁰ C	12h	5	5%(40mg-2,8422gr)

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύζευξης	pH	Αναλογίες Γραφενίου-TiO ₂
HDG28	180°C	24h	5	5%(40mg-2,8422gr)
HDG29	180°C	36h	9	1%(8mg-2,8422gr)
HDG30	180°C	36h	9	TIP=2,8422gr
HDG31	160°C	24h	9	1%(8mg-2,8422gr)
HDG32	160°C	24h	9	TIP=2,8422gr

4.3 Φωτοκατάλυση οργανικών ρύπων με σύνθετους καταλύτες Γραφενίου-TiO₂

Οι οργανικοί ρύποι οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για διάσπαση ήταν, η συνθετική ορμόνη 17a-ethinylestradiol (EE2) και η Phenol (phOH) και η Bisphenol-A (BPA). Οι συγκεντρώσεις όλων των ουσιών είναι 1mmol και του καταλύτη 100mg/L, ώστε τα αποτελέσματα να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους. Ο τελικός όγκος του παραμένει σταθερός και είναι 300mL. Η φωτοκαταλυτική διαδικασία είναι η ακόλουθη:

Στον αντιδραστήρα τοποθετείται καλά ογκομετρημένο υπερκάθαρο νερό μαζί με κατάλληλο όγκο από το πυκνό διάλυμα (stock) της εκάστοτε ουσίας ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος να είναι η επιθυμητή, καθώς και κατάλληλη ποσότητα καταλύτη (30mg) κι έτσι ξεκινάει η προσρόφηση του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη. Αρχικά το διάλυμα τοποθετείται για πέντε λεπτά σε λουτρό υπερήχων ώστε να πραγματοποιηθεί η πλήρης διασπορά του καταλύτη στο διάλυμα (έχει διαπιστωθεί σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ότι αν η διαδικασία γίνει μόνο με απλή ανάδευση ο εργαστηριακός καταλύτης μένει στον πυθμένα του αντιδραστήρα σε μεγάλο βαθμό με αποτέλεσμα να πέφτει η απόδοση του μέχρι και 20%). Μόλις τελειώσει το πεντάλεπτο ο αντιδραστήρας τοποθετείται στον αναδευτήρα στο θάλαμο ακτινοβολήσης (Εικόνα 4.11) σε ένα γυάλινο βάζο (αντιδραστήρα) όπου αποτελείται από διπλά τοιχώματα μέσα στα οποία ρέει νερό το οποίο ρυθμίζει τη θερμοκρασία του διαλύματος αφού περάσει από μια συσκευή που ρυθμίζει τη δική του θερμοκρασία(25°C). Εκεί το διάλυμα παραμένει στο σκοτάδι υπό συνεχή ανάδευση για εικοσιπέντε λεπτά ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία προσρόφησης/εκρόφησης στην επιφάνεια του καταλύτη. Στα 15min προσρόφησης καθώς και στο τέλος των τριάντα λεπτών λαμβάνεται δείγμα. Με το πέρας των τριάντα λεπτών (5min ultrasnd+25min dark), το διάλυμα ακτινοβολείται για συγκεκριμένο χρόνο ενώ λαμβάνονται δείγματα σε τακτά χρονικά διαστήματα τα οποία στην συνέχεια φυγοκεντρώνονται για απομάκρυνση του καταλύτη. Τέλος πραγματοποιείται μέτρηση του pH στην αρχή, ενδιάμεσα και στο τέλος της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Για την μέτρηση της συγκέντρωσης των οργανικών ρύπων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) με ανιχνευτές UV/Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και φθορισμού (474 Scanning Fluorescence Detector). Η μέθοδος μέτρησης που χρησιμοποιήθηκε για κάθε ουσία περιγράφεται λεπτομερώς στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6 Ουσίες-Ρύποι

ΟΥΣΙΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	
17 α -ethynylestradiol (EE2)	Isocratic Solution: Acetonitrile/H ₂ O (65/35, % v/v) 30°C, 1mL/min, 100uL vol. injector, fluorescence: 280 305nm, t _R =4.938min, column Luna C18, 250x4.6mm 5 μ m	
Bisphenol-A (BPA)	Isocratic Solution: Acetonitrile/H ₂ O (65/35, % v/v) 30°C, 1mL/min, 100uL vol. injector, fluorescence: 280 305nm, t _R =4.09min, column Luna C18, 250x4.6mm 5 μ m	
Phenol (phOH)	Isocratic Solution: Acetonitrile/H ₂ O (60/40, % v/v) 30°C, 1mL/min, 100uL vol. injector, fluorescence: 280 305nm, t _R =3.659min, column Luna C18, 250x4.6mm 5 μ m	

Εικόνα 4.11 UV BOX

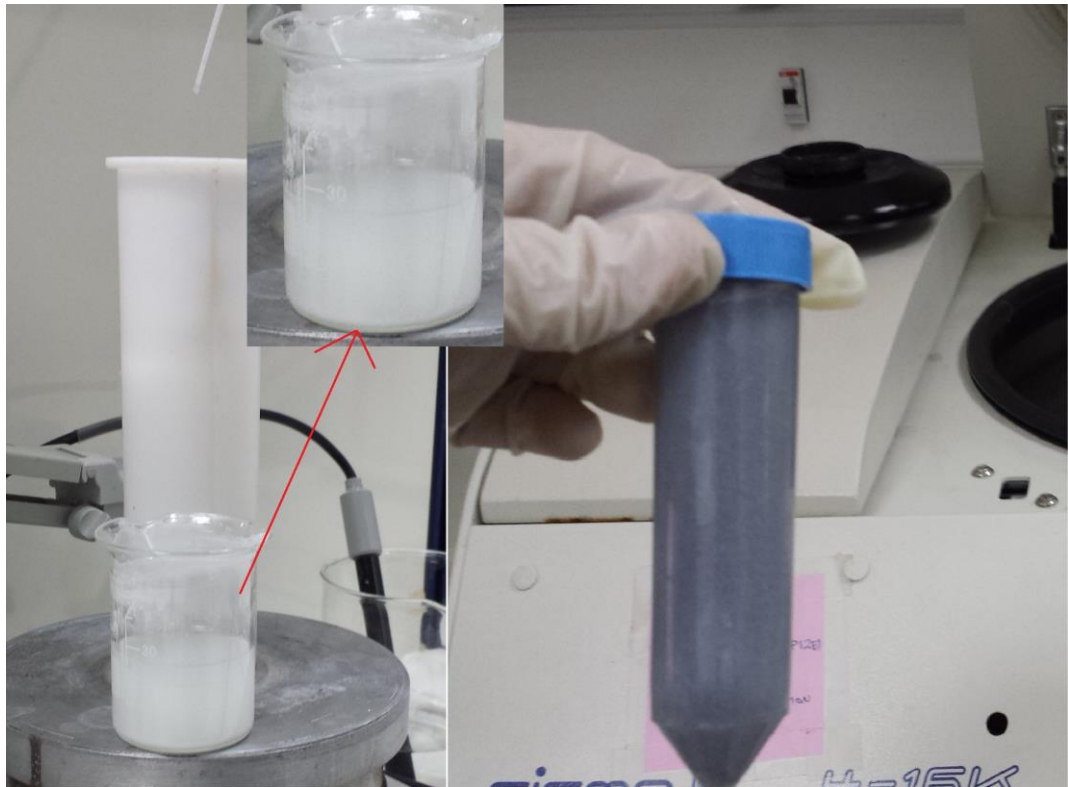
Κεφάλαιο 5^ο

-Αποτελέσματα Μετρήσεων -

5.1 Σύνθεση Καταλυτών

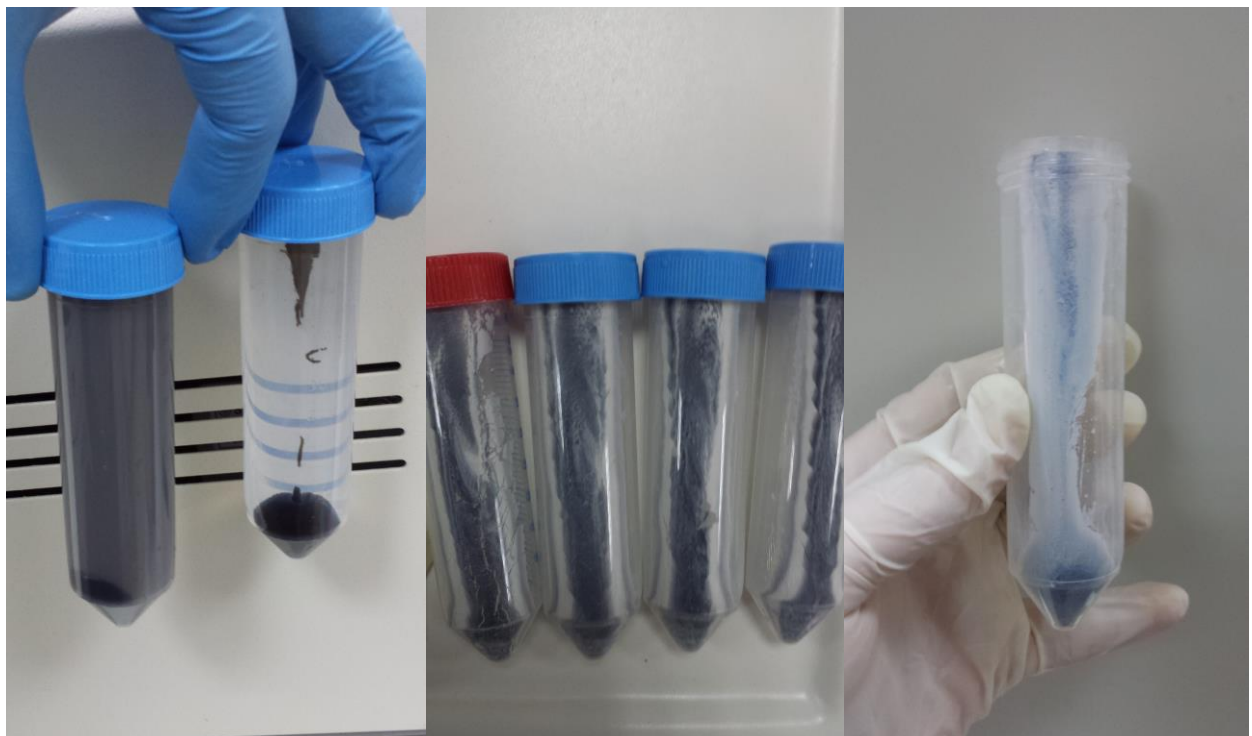
- Συζήτηση Πειραματικών Αποτελεσμάτων -

Το ζητούμενο της παρούσας έρευνας ήταν η μελέτη για το αν τελικά επιτεύχθηκε η αναγωγή του γραφενίου και η σύζευξη του με το τιτάνιο. Ένας βάσιμος και πολύ γρήγορος τρόπος για να συμπεράνουμε κάτι τέτοιο είναι η αλλαγή του χρώματος του αιωρήματος μετά την ακτινοβολήση, όπως και παρατηρήθηκε (Εικόνα 5.1).

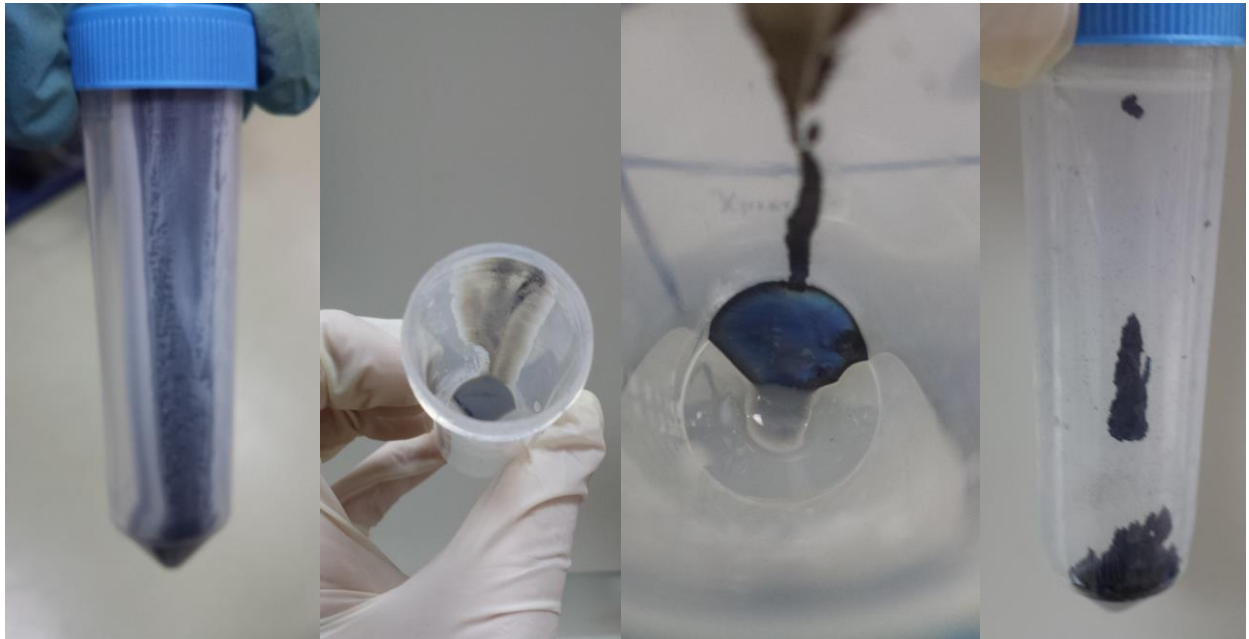


Εικόνα 5.1 Μεταβολή του χρώματος πριν (Αριστερό γαλάκτωμα HDG3(1%GO)) και μετά την Υδροθερμική διαδικασία (Δεξιό σκουρόχρωμο διάλυμα HDG24(5%GO)).

Ένας δεύτερος τρόπος είναι ο έλεγχος τυχόν διαχωρισμού των υλικών μετά την φυγοκέντρωση και μετά τη ξήρανση (Εικόνα 5.2).

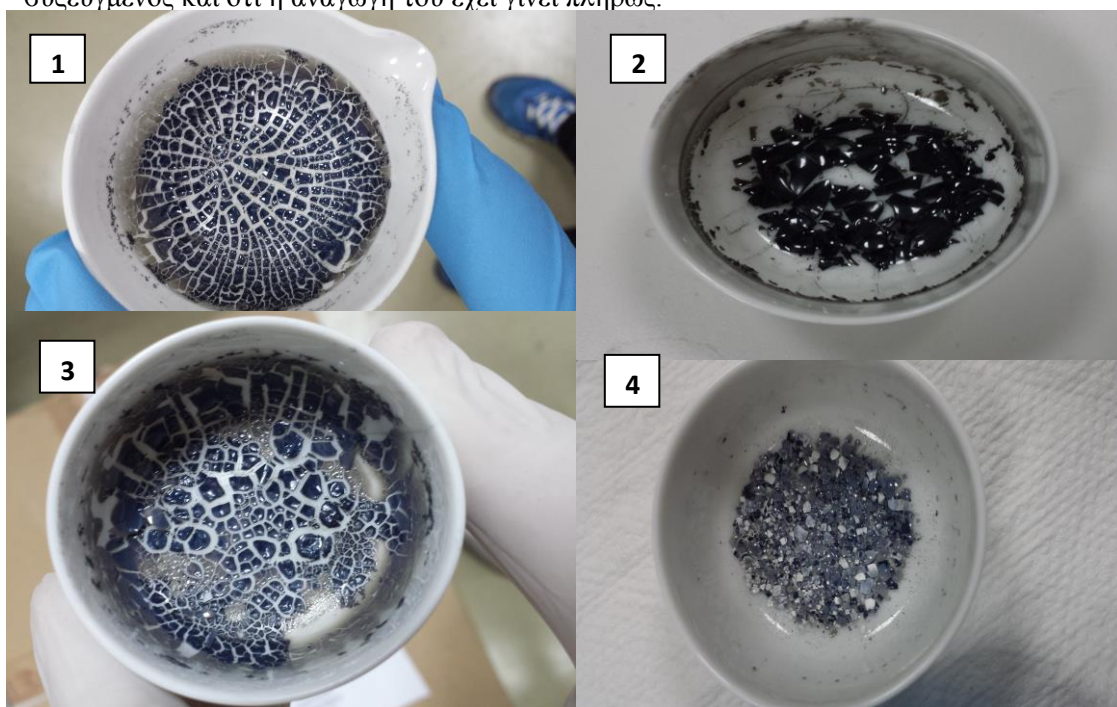


Εικόνα 5.2 Καταλύτες (Αριστερά) HDG24, (Κέντρο) HDG1, (Δεξιά) HDG3



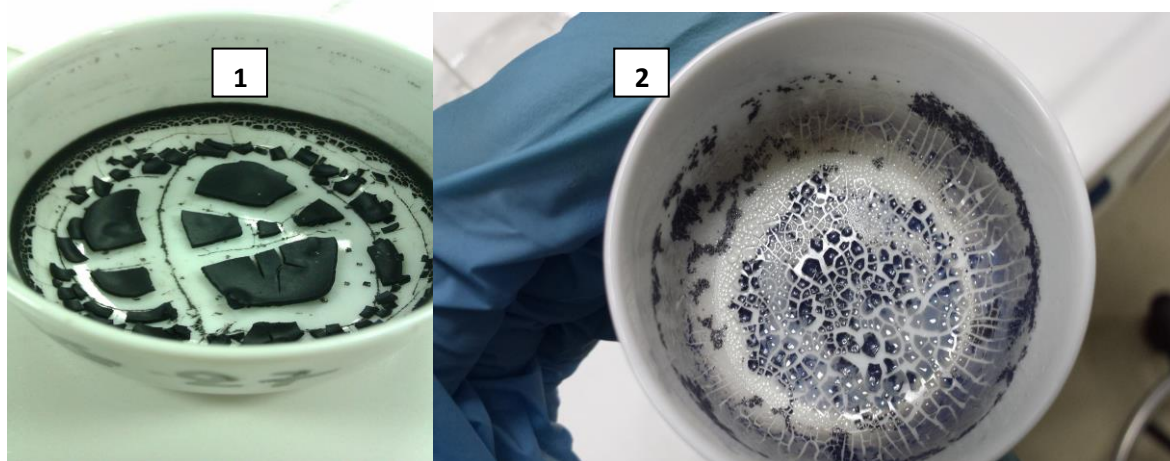
Εικόνα 5.3 (Αριστερά) HDG3, (Κέντρο Αριστερά) HDG3, (Κέντρο Δεξιά) HDG24, (Δεξιά) HDG13

Παρατηρούμε μερικό διαχωρισμό μεταξύ τιτανίου-γραφενίου σε κάποιους καταλύτες περισσότερο σε άλλους λιγότερο. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες οι οποίοι συνθέθηκαν υπο συνθήκες όξινου pH με συγκέντρωση GO/TiO_2 1% παρουσίασαν μεγαλύτερο διαχωρισμό. Οι καταλύτες οι οποίοι συνθέθηκαν σε 12 ώρες όπως και αυτοί οι οποίοι θερμάνθηκαν έως και τους 120°C έδειξαν μεγαλύτερο διαχωρισμό από τους υπόλοιπους. Όσο αφορά τους καταλύτες συγκέντρωσης GO/TiO_2 5% δεν παρουσίασαν καθόλου διαχωρισμό μεταξύ των δύο υλικών. Αυτό βέβαια δεν είναι ασφαλές συμπέρασμα ότι ο καταλύτης είναι τέλεια συζευγμένος και ότι η αναγωγή του έχει γίνει πλήρως.



Εικόνα 5.4(a) Συζεύγματα καταλυτών μετά την ξήρανση τους

Παρατηρείται διαχωρισμός των δύο υλικών και μετά την έξοδο του υλικού μας από τον φούρνο, σε άλλους περισσότερο σε άλλους λιγότερο. Ο χειρότερος καταλύτης ο οποίος συνθέθηκε και προκάλεσε εντύπωση με την ψηφιδωτή εμφάνιση όπως φαίνεται και στην Εικόνα 5.4(a4) και 5.4(b2) του ήταν ο HDG7(1%, $t=12h$, $T=120^{\circ}C$, $pH=9$). Ο καλύτερος οπτικά με συμπαγές χρώμα (Εικόνα 5.4(b1)) ήταν ο HDG27(5%, $t=24h$, $T=180^{\circ}C$, $pH=5$).



Εικόνα 5.4(b) Συζεύγματα καταλυτών μετά την ξήρανση τους

Ένας άλλος τρόπος, ο οποίος βασίζεται στην υπάρχουσα βιβλιογραφία, είναι παρατηρώντας την υδροφιλία του αιωρήματος. Όπως είναι γνωστό, λόγω των δεσμών οξυγόνου το οξείδιο του γραφενίου είναι υδρόφιλο πράγμα που σημαίνει ότι παραμένει αιώρημα μέσα στο διάλυμα. Αυτό παρατηρήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία οξειδωσης του γραφίτη. Στη συνέχεια, παρατηρήθηκε ότι το μίγμα το οποίο πέρασε την υδροθερμική διαδικασία είτε για 12 ώρες, είτε και για 24 ώρες στους $180^{\circ}C$, όταν αφαιρέθηκε από τον αντιδραστήρα, έπαψε να είναι αιώρημα και καθίζανε στον πυθμένα. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι καθόλου υδρόφιλο και δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις του στερεού με τα μόρια νερού. Αυτό συμβαίνει καθαρά γιατί δεν υπάρχουν πολλές ομάδες οξυγόνου για να αλληλεπιδράσουν με ασθενείς δεσμούς με τα μόρια νερού. Βέβαια αυτό, δεν ισχύει και για τους καταλύτες. Στους καταλύτες οι οποίοι συνθέθηκαν σε $pH\ 9$ παρατηρήθηκε ποσοστό του οξειδίου του γραφενίου και τιτανίου να αιωρείται στην επιφάνεια του διαλύματος ακόμη και μετά την φυγοκέντριση (Εικόνα 5.5), πράγμα που σημαίνει τουλάχιστον για την αναγωγή ότι σίγουρα υπήρξε ποσοστό οξειδίου του Γραφενίου το οποίο δεν ανάχθηκε. Οι καταλύτες οι οποίοι είχαν συγκέντρωση $GO/TiO_2\ 5\%$ δεν έδειξαν κάποιον διαχωρισμό καθώς η συγκέντρωση ήταν μεγάλη και υποθέτουμε ότι όλα τα μόρια του Τιτανίου μπόρεσαν να προσροφηθούν στην επιφάνεια φύλλων γραφενίου. Βέβαια, ο πιο ενδεδειγμένος και σωστός τρόπος χαρακτηρισμού ενός υλικού είναι η χρήση μίας μεθόδου Στοιχειακής ανάλυσης, Δομικού και Οπτικού χαρακτηρισμού. (XRD-RAMAN-SEM etc)



Εικόνα 5.5 Υδρόφοβο RGO (αιώρημα)
Επιτυχία αναγωγής και αποτυχία σύζευξης
του RGO με το TiO_2 (HDG5).

Όσο αφορά το pH των διαλυμάτων της πρόδρομης ένωσης του Τιτανίου και του οξειδίου του γραφενίου είναι:

Το pH του διαλύματος [100mL ultrapure water + 8mg exfoliated GO]=4,99

Το pH του διαλύματος [50mL EtOH + 2,8422gr TIP]=6,09

Όσο αφορά τις μεταβολές του pH, πριν και μετά την υδροθερμική διαδικασία καθώς και μετά τις πλύσεις, παρουσιάζονται αναλυτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 7 Ομάδα καταλυτών

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύζευξης	pH πριν	pH μετά	pH πλύσεις	Αναλογίες GO-TiO ₂
HDG1	180°C	24h	4,89	5,87	7,15-7,71	1%
HDG2	180°C	24h	5,01	5,66	5,54-5,5	TIP
HDG3	180°C	12h	5,12	6,17	7,18-7,01	1%
HDG4	180°C	12h	5,88	6,45	6,8-6,51	TIP
HDG5	180°C	24h	9,3	12,03	10,06-9,78	1%
HDG6	180°C	24h	9,25	12,3	10,58-9,22	TIP
HDG7	180°C	12h	9,07	12,21	10,67-10,15	1%
HDG8	180°C	12h	9,07	12,36	11,09-9,67	TIP
HDG9	120°C	24h	4,9	5,02	5,35-6,81	1%
HDG10	120°C	24h	5,39	6,8	6,44-7,57	TIP
HDG11	120°C	12h	4,7	6,64	5,96-6,98	1%
HDG12	120°C	12h	5,7	6,8	6,87-6,29	TIP
HDG13	120°C	24h	2,98	2,68	3,57-4,32	1%
HDG14	120°C	24h	2,98	3,05	3,58-4,45	TIP
HDG15	120°C	12h	3,08	3,11	3,65-4,6	1%
HDG16	120°C	12h	2,95	2,99	3,02-3,19	TIP
HDG17	180°C	24h	2,99	2,79	3,38-4,06	1%
HDG18	180°C	24h	2,98	2,99	3,48-4,4	TIP
HDG19	180°C	12h	2,94	2,91	4,04-4,71	1%

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύζευξης	pH πριν	pH μετά	pH πλύσεις	Αναλογίες GO-TiO ₂
HDG20	180°C	12h	2,96	2,92	3,55-4,52	TIP
HDG21	120°C	12h	5,02	5,7	6,1-5,9	5%
HDG22	120°C	24h	5,25	6,02	6,3-6,1	5%
HDG23	120°C	12h	3,08	3,02	3,9-5,2	5%
HDG24	120°C	24h	2,98	2,91	3,7-4,29	5%
HDG25	180°C	12h	3,02	2,97	3,64-4,49	5%
HDG26	180°C	24h	3,03	2,99	3,82-4,67	5%
HDG27	180°C	12h	5,19	5,6	6,29-5,85	5%
HDG28	180°C	24h	5,3	4,31	4,72-4,95	5%
HDG29	180°C	36h	9,22	12,00	10,74-8,51	1%
HDG30	180°C	36h	9,12	11,6	9,42-8,43	TIP
HDG31	160°C	24h	9,31	11,23	10,08-9,3	1%
HDG32	160°C	24h	9,06	11,97	9,95-8,2	TIP

Όλα τα συζεύγματα που συνθέθηκαν ακολουθούνται και από έναν “αδερφό” καταλύτη ο οποίος αποτελείται μόνο από τιτάνιο και συνθέθηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες με το αντίστοιχο σύζευγμα. Όπως παρατηρήθηκε, το pH μεταβάλλεται ελάχιστα στις αντιδράσεις όπου το αρχικό pH είναι 3 ή 5 ενώ η μεταβολή του με αρχικό pH 9 μεταβάλλεται ραγδαία μετά την υδροθερμική διαδικασία (από 9 σε 12). Παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερο ήταν το pH σε συνδυασμό με θερμοκρασία 180°C τόσο αυξανόταν η υδροφοβικότητα του στερεού καταλύτη.

Συμπερασματικά, όσο αφορά το pH, παρατηρήθηκε ότι σε pH 9 υπήρξε πολύ καλή σύζευξη καθώς δεν παρατηρήθηκε σπουδαίος διαχωρισμός Τιτανίου-Αναγμένου Γραφενίου παρά μόνο μια μικρή ποσότητα Οξειδίου του Γραφενίου το οποίο δεν ανάχθηκε και παρέμεινε αιώρημα. Αποδεικνύεται πρακτικά δηλαδή ότι σε αλκαλικό περιβάλλον η αντίδραση σύζευξης δεν καταστρέφεται επιστρέφοντας στην αρχική ένωση. Έτσι επιτυγχάνεται σταθερότητα του συζεύματος σε αλκαλικό περιβάλλον (παρατηρείται ομοιογένεια καταλύτη) και αντίστοιχα μη σταθερότητα σε όξινο περιβάλλον (διαχωρισμός TiO₂-GO). Ο δεσμός στον εστέρα σπάει σε όξινο περιβάλλον και η ένωση υδρολύεται. Σε μεγάλη θερμοκρασία σύζευξης, το χρώμα των καταλυτών ήταν λίγο πιο σκούρο απ ότι αυτό των καταλυτών που συνθέθηκαν σε μικρότερη θερμοκρασία. Όσο αφορά το χρόνο, οι καταλύτες οι οποίοι συνθέθηκαν σε χρόνο 24 ώρες παρουσίασαν καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με αυτούς που συνθέθηκαν σε χρόνο 12 ή 36 ώρες.

5.2 Αποτελέσματα Φωτοκαταλυτικής Διάσπασης της 17α-ethynylestradiol (EE2)

Στόχος σε αυτό το κομμάτι του πειράματος, είναι η μελέτη της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας των καταλυτών, δηλαδή να παρατηρηθεί το ποσοστό προσρόφησης των μορίων του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη καθώς και να διερευνηθεί το κατά ποιο ποσοστό μπορεί, ο χρησιμοποιούμενος καταλύτης, να διασπάσει την ουσία κατά τη διαδικασία της ακτινοβόλησης. Για όλα τα πειράματα έγιναν και τα αντίστοιχα επαναληπτικά τους. Τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από την ανάλυση των δειγμάτων μέσω της HPLC παρατίθενται παρακάτω.

5.2.1 Για καταλύτες RGO-TiO₂ με 1% συγκέντρωση GO

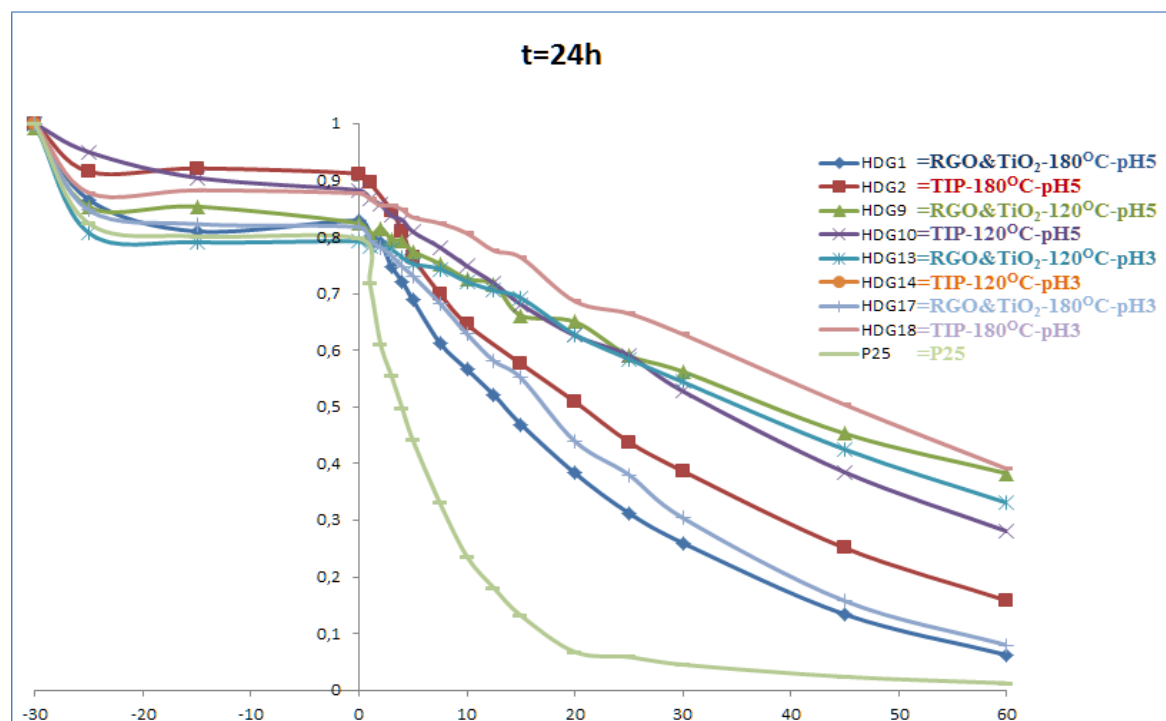
Οι καταλύτες με συγκέντρωση GO 1% GO/TiO₂ και μεταβλητές παραμέτρους το χρόνο, το pH και τη θερμοκρασία, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Κατά την διάρκεια της φωτοκατάλυσης πάρθηκαν μετρήσεις για το pH σε χρόνους -15min, 10min, 30min και 60 min.

Πίνακας 8 Φωτοκατάλυση-Ομάδα καταλυτών με 1% συγκέντρωση GO/TiO₂

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύζευξης	pH Σύνθεσης	pH φωτοκατάλυσης	Αναλογίες GO-TiO ₂
HDG1	180°C	24h	5	5,83-6,01-6,01-5,69	1% (8mg/2,8422gr)
HDG2	180°C	24h	5	8,04-8,11-7,93-7,61	TIP=2,8422gr
HDG3	180°C	12h	5	6,54-6,56-6,33-6,34	1% (8mg/2,8422gr)
HDG4	180°C	12h	5	7,95-7,61-7,78-7,63	TIP=2,8422gr
HDG5	180°C	24h	9	6,10-6,23-5,98-6,01	1% (8mg/2,8422gr)
HDG6	180°C	24h	9	6,33-5,87-6,00-5,75	TIP=2,8422gr
HDG7	180°C	12h	9	6,67-6,64-6,18-5,81	1% (8mg/2,8422gr)
HDG8	180°C	12h	9	6,23-6,10-5,94-5,78	TIP=2,8422gr
HDG9	120°C	24h	5	5,83-5,68-5,57-5,61	1% (8mg/2,8422gr)
HDG10	120°C	24h	5	7,85-7,77-7,58-7,12	TIP=2,8422gr
HDG11	120°C	12h	5	6,18-6,15-5,93-5,55	1% (8mg/2,8422gr)
HDG12	120°C	12h	5	7,37-7,32-7,31-6,89	TIP=2,8422gr
HDG13	120°C	24h	3	5,88-5,57-5,68-5,24	1% (8mg/2,8422gr)
HDG14	120°C	24h	3	7,02-7,26-6,79-6,62	TIP=2,8422gr
HDG15	120°C	12h	3	6,14-5,24-5,41-5,25	1% (8mg/2,8422gr)
HDG16	120°C	12h	3	6,99-7,07-7,17-6,47	TIP=2,8422gr
HDG17	180°C	24h	3	5,19-5,50-5,49-5,47	1% (8mg/2,8422gr)
HDG18	180°C	24h	3	7,22-6,58-6,29-5,78	TIP=2,8422gr
HDG19	180°C	12h	3	5,48-5,18-5,20-5,14	1% (8mg/2,8422gr)
HDG20	180°C	12h	3	6,69-6,72-6,50-6,02	TIP=2,8422gr
HDG29	180°C	36h	9	7,04-6,52-6,10-5,85	1% (8mg/2,8422gr)
HDG30	180°C	36h	9	6,55-6,48-6,49-6,41	TIP=2,8422gr
HDG31	160°C	24h	9	6,99-6,83-6,57-6,59	1% (8mg/2,8422gr)
HDG32	160°C	24h	9	7,51-7,31-6,99-6,46	TIP=2,8422gr

5.2.1.A Διάσπαση χρησιμοποιώντας καταλύτες με χρόνους σύνθεσης 12h & 24h

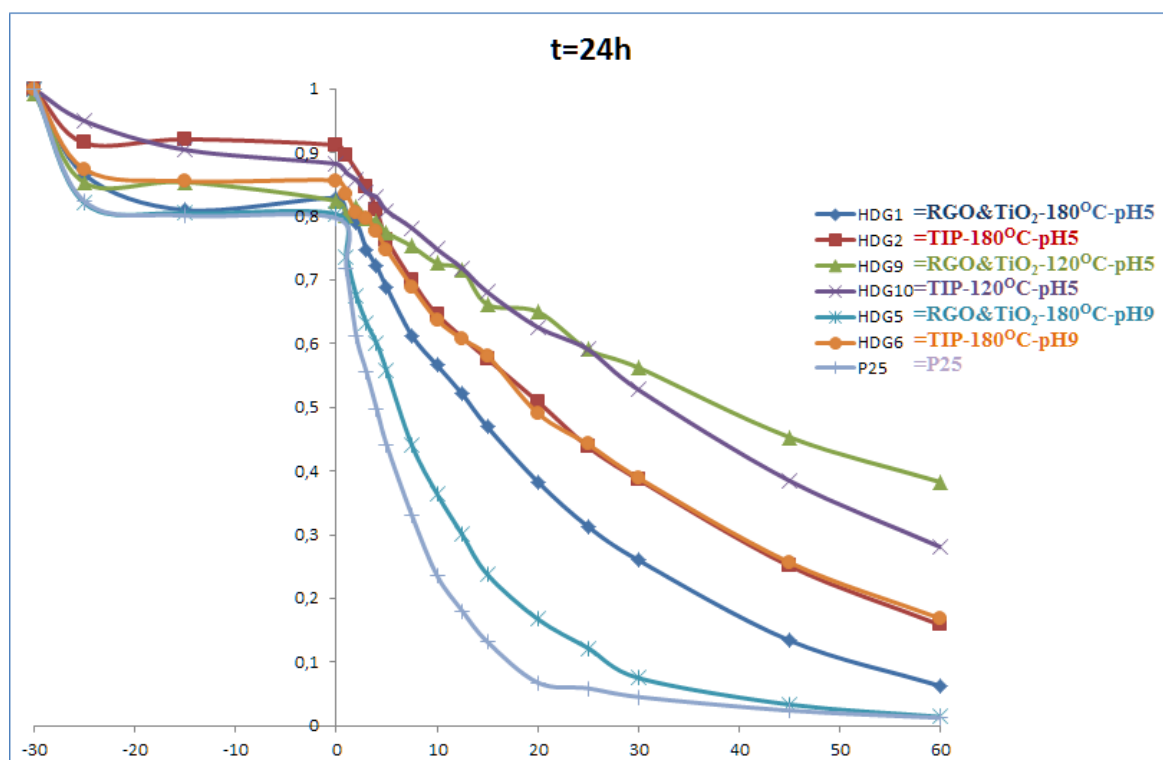
Στα παρακάτω γραφήματα παρουσιάζεται τόσο η προσρόφησης των μορίων της EE2 στην επιφάνεια του καταλύτη, όσο και η διαδικασία διάσπασης της κατά την ακτινοβόληση. Στον άξονα των y παρουσιάζεται ο λόγος C/C_0 και στον άξονα των x ο χρόνος. Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το κομμάτι της φωτοκατάλυσης είχαν τα εξής χαρακτηριστικά: σταθερούς χρόνους $t=24h$ και $t=12h$, μεταβλητό pH και θερμοκρασία σύνθεσης.



Γράφημα 5.1 $t=24h$. Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών που συνθέθηκαν σε pH3&5

Για την πρώτη ομάδα καταλυτών που αφορά καταλύτες με σταθερό χρόνο σύζευξης 24h και συγκρινόμενα pH3&5 για τις διάφορες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε ότι κανείς καταλύτης αυτής της ομάδας δεν πλησιάζει σε δραστηριότητα τον Degussa P25. Σημαντικό συμπέρασμα, είναι ότι οι καταλύτες που συνθέθηκαν σε pH 5 έδειξαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με αυτούς που συνθέθηκαν σε pH 3. Ακόμη οι καταλύτες που συνθέθηκαν σε θερμοκρασία 180°C παρουσίασαν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με αυτούς που συνθέθηκαν σε θερμοκρασία 120°C (Γράφημα 5.1). Ένα ικανοποιητικό συμπέρασμα είναι ότι όλα τα συζεύγματα (TiO_2 -RGO) παρουσιάζουν καλύτερη προσρόφηση, ταχύτερη και καλύτερη διάσπαση της EE2 σε σύγκριση με τους καταλύτες που συνθέθηκαν μόνο με Τιτάνιο. Με το πέρας των πρώτων πέντε λεπτών προσρόφησης επιτυγχάνεται σταθερότητα στο διάλυμα. Δεν μπορεί να προσροφηθεί περισσότερη ουσία στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο καλύτερος καταλύτης αυτής της ομάδας είναι ο HDG1 ο οποίος συνθέθηκε σε χρόνο 2h, σε θερμοκρασία 180°C και σε pH 5.

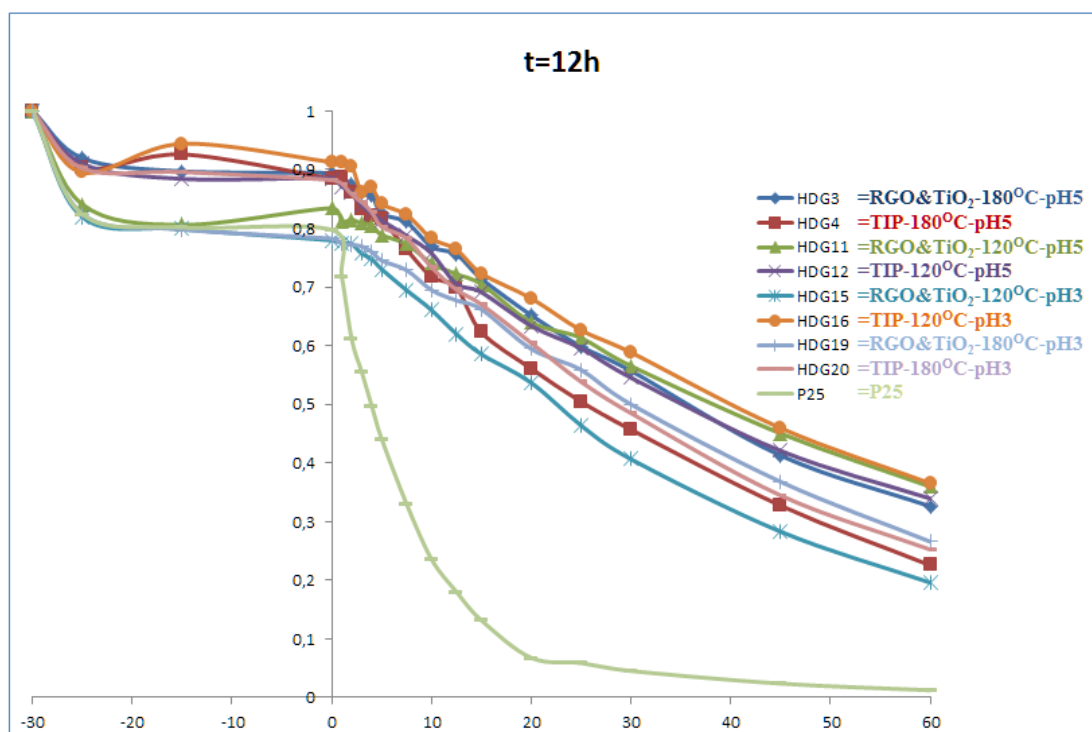
Έπειτα αφού βρέθηκε ότι οι καταλύτες που συνθέθηκαν σε pH=5 έδειξαν μεγαλύτερη δραστηριότητα, συγκρίθηκαν με ομάδα καταλυτών που συνθέθηκαν σε pH=9, σε διάφορους χρόνους και διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 5.2.



Γράφημα 5.2 $t=24h$. Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών που συνθέθηκαν σε pH 5 & 9

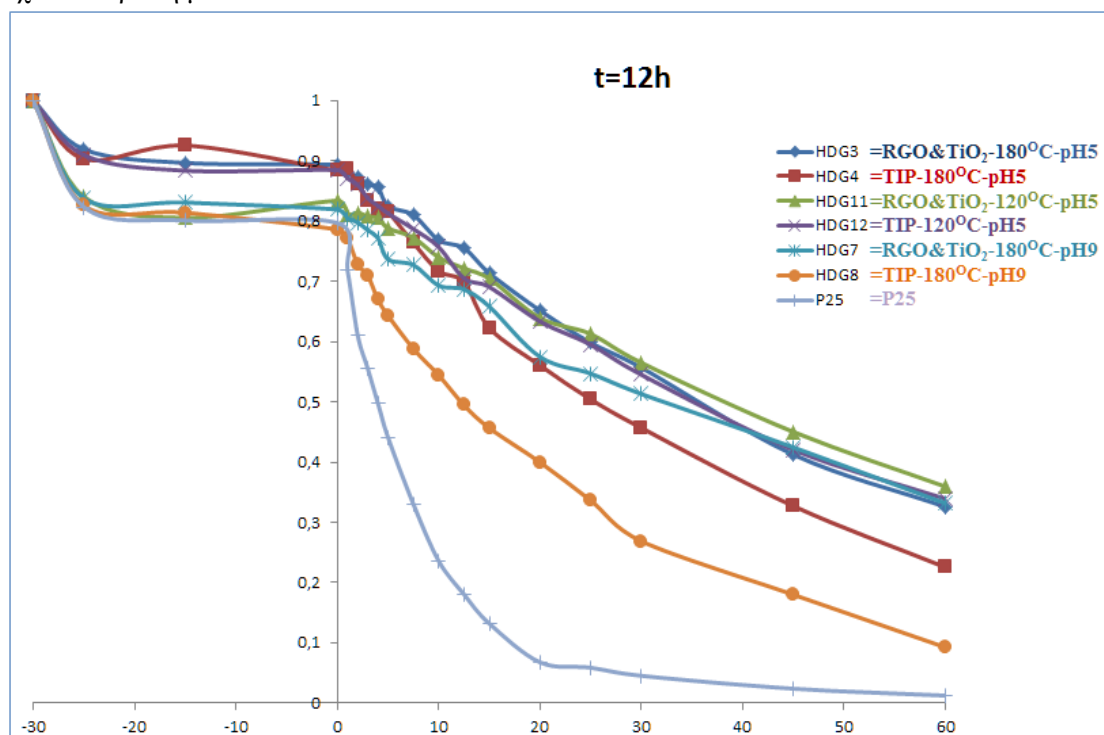
Όσο αφορά την δεύτερη ομάδα καταλυτών, υπερτερούν εκείνοι που συνθέθηκαν σε θερμοκρασία 180°C και τα συζεύγματα σε σύγκριση με το σκέτο τιτάνιο. Σημαντικό συμπέρασμα εδώ, είναι ότι οι καταλύτες που συνθέθηκαν σε pH 9 έδειξαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με αυτούς που συνθέθηκαν σε pH 5. Το σημαντικότερο είναι ότι επιτεύχθηκε μία τόσο καλή συμπεριφορά από τον καταλύτη HDG5(1%-24h-180°C-9) ο οποίος ξεπέρασε κατά πολύ σε δράση τον HDG1(1%-24h-180°C-5) και έφτασε σε δραστηριότητα τον P25. Ο ρυθμός διάσπασης του ήταν λίγο μικρότερος από αυτόν του P25 αλλά το ποσοστό διάσπασης είναι σχεδόν το ίδιο, στον ίδιο χρόνο ακτινοβολήσης (Γράφημα 5.2). Η δε προσρόφηση ικανοποιείται πολύ κοντά με αυτή του P25.

Αντίστοιχα, παρακάτω παρουσιάζεται η φωτοκαταλυτική δράση των καταλυτών που συνθέθηκαν σε χρόνο 12h, σε διάφορα pH και διαφορετικές θερμοκρασίες. Στο Γράφημα 5.3 η εικόνα σχεδόν για όλους τους καταλύτες είναι κακή, όσο αφορά την φωτοκαταλυτική τους δράση. Προσροφητικά, παρατηρείται όπως και πριν μια μέγιστη προσρόφηση που δεν ξεπερνά το 20% και αφορά τους καταλύτες HDG15 και HDG11. Όσο αφορά τη φωτοκαταλυτική τους δράση, επιτυγχάνεται έως και 80% απομάκρυνση της EE2.



Γράφημα 5.3 $t=12h$. Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών που συνθέθηκαν σε pH3&5

Για τους περισσότερους καταλύτες ισχύει ότι και για τις προηγούμενες δύο ομάδες καταλυτών δηλαδή ότι οι καταλύτες που συνθέθηκαν σε pH 5 και σε θερμοκρασία 180°C υπερτερούν. Βέβαια όπως αποτυπώνεται στο Γράφημα 5.3 υπάρχουν αυξομειώσεις, άρα αυτό δεν είναι απόλυτο. Ο ρυθμός διάσπασης είναι σχεδόν ίδιος για πολλούς καταλύτες. Τα συζεύγματα (RGO-TiO₂) παρουσιάζουν σχεδόν την ίδια συμπεριφορά με τους καταλύτες που είχαν σαν βάση μόνο το τιτάνιο.



Γράφημα 5.4 $t=12h$. Σύγκριση δραστηριότητας καταλυτών που συνθέθηκαν σε pH5&9

Όπως παρατηρείται στο Γράφημα 5.4 οι καταλύτες οι οποίοι έχουν σαν βάση το τιτάνιο HDG4 και HDG8(12h-180°C-9) παρουσίασαν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με όλους τους υπόλοιπους καταλύτες και μάλιστα ξεπέρασαν σε δραστηριότητα τα αντίστοιχα συζεύγματα. Οι καταλύτες που συνθέθηκαν σε pH 9 είναι πιο δραστηριοί συγκριτικά με αυτούς που συνθέθηκαν σε pH 5.

Η τυπική απόκλιση μέσης τιμής του λόγου C/C_0 η οποία αναφέρεται στο σφάλμα των μετρήσεων δεν φαίνεται στα γραφήματα καθώς είναι πολύ μικρή της τάξεως των $T.A.M.T(C/C_0) \leq 0,01$. Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι όλα τα πειράματα ήταν απολύτως επαναλήψιμα, αφού κάθε πείραμα διάσπασης επαναλήφθηκε τουλάχιστον δύο φορές.

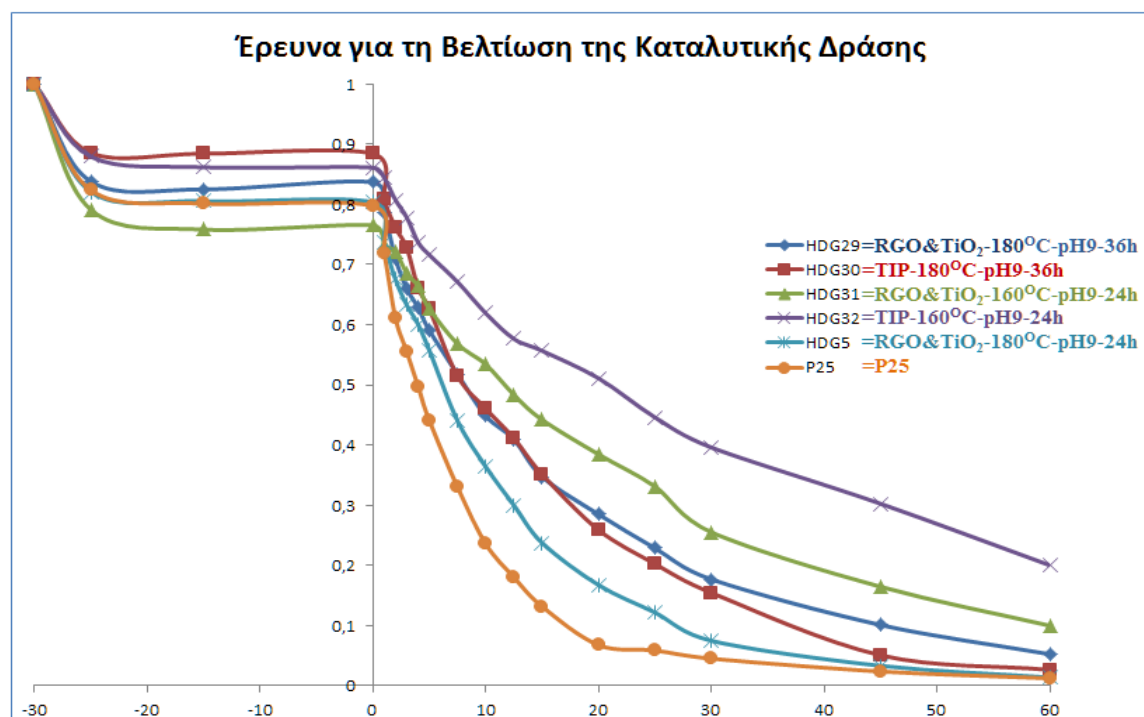
Συμπερασματικά, οι καταλύτες που συνθέθηκαν σε pH 9 έδειξαν καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με αυτούς που συνθέθηκαν σε pH 3 και pH 5. Το σημαντικότερο είναι η επίτευξη μίας τόσο καλής συμπεριφοράς από τον καταλύτη HDG5(1%-24h-180°C-9) ο οποίος έφτασε σε δραστηριότητα τον P25 (Γράφημα 5.2). Η δε προσρόφηση του ήταν αρκετά ικανοποιητική και πολύ κοντά με αυτή του P25. Ένα ασφαλές συμπέρασμα είναι ότι οι 12 ώρες σύνθεσης δεν οδηγούν σε ικανοποιητική σύζευξη Τιτανίου-Αναγμένου Γραφενίου καθώς η παραγωγή των οξειδωτικών μέσων αυτών των καταλυτών είναι φτωχή. Οι καταλύτες που συνθέθηκαν σε θερμοκρασία 180°C έδειξαν μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική δράση σε σχέση με αυτούς που συνθέθηκαν στους 120°C. Ο καλύτερος καταλύτης υπήρξε ο HDG5(1%-24h-180°C-9), όσο αφορά αυτούς που συνθέθηκαν μέσα σε 24h και ο HDG8(12h-180°C-9) όσο αφορά αυτούς που συνθέθηκαν σε 12 h. Ίσως οι 12h σύνθεσης σε pH 9 να είναι αρκετές για τη δημιουργία ενός αποτελεσματικού καταλύτη που αποτελείται μόνο από τιτάνιο, ενώ η ίδια ώρα για τα συζεύγματα δεν επαρκεί. Ίσως δημιουργούν θολερότητα λόγω της ύπαρξης γραφενίου. Βάση των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων που έγιναν για την αποδόμηση της EE2, μπορεί να παρθεί το συμπέρασμα ότι καλύτερη σύζευξη επιτυγχάνεται σε pH 9, χρόνο $t=24h$ και θερμοκρασία 180°C.

5.2.1.B Έρευνα βελτίωσης φωτοκαταλυτικής δράσης καταλυτών

Στη συνέχεια αφού πάρθηκαν τα παραπάνω συμπεράσματα και αφού παρατηρήθηκε ότι, η αύξηση του pH οδηγεί σε καλύτερα συζεύγματα, στόχος ήταν η διερεύνηση για τον αν ισχύει το ίδιο για το χρόνο και τη θερμοκρασία. Αν δηλαδή η μεταβολή των δύο αυτών παραμέτρων οδηγεί σε βελτιστοποιημένους καταλύτες. Έτσι ακολούθησε μία ομάδα τεσσάρων καταλυτών οι οποίοι παρουσιάζονται παρακάτω. Η δράση τους αναλύθηκε με πειράματα διάσπασης της EE2.

Πίνακας 9 Φωτοκατάλυση-Βελτιστοποίηση παραμέτρων

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύζευξης	pH πριν	pH μετά	pH πλύσεις	Αναλογίες GO-TiO ₂
HDG29	180°C	36h	9,22	12,00	10,74-8,51	1%
HDG30	180°C	36h	9,12	11,6	9,42-8,43	TIP
HDG31	160°C	24h	9,31	11,23	10,08-9,3	1%
HDG32	160°C	24h	9,06	11,97	9,95-8,2	TIP



Γράφημα 5.5 Έλεγχος βελτίωσης καταλυτικής δράσης

Όπως φαίνεται στο παραπάνω γράφημα κανένας καταλύτης αυτής της ομάδας δεν ξεπέρασε σε δραστηριότητα τον HDG5(1%-24h-180°C-9), ούτε τον P25. Συνεπώς, η μείωση της θερμοκρασίας σύζευξης των καταλυτών οδηγεί σε μειωμένη φωτοκαταλυτική δράση που οφείλεται στην κακή σύζευξη Τιτανίου-Γραφενίου. Ακόμη, όπως παρατηρήθηκε, η προσρόφηση όπως και η φωτοκαταλυτική δράση μειώνονται όσο αυξάνεται ο χρόνος σύνθεσης (t=36h) των καταλυτών (HDG29,HDG30).

Συμπερασματικά, οι βέλτιστοι παράμετροι σύνθεσης έχουν καταγραφεί ως εξής:

pH: Όσο μεγαλύτερο(pH9) τόσο καλύτερη σύζευξη => μεγάλη φωτοκαταλυτική δράση.

t: 24h Είναι αρκετές για την επίτευξη ενός καλού συζεύγματος.

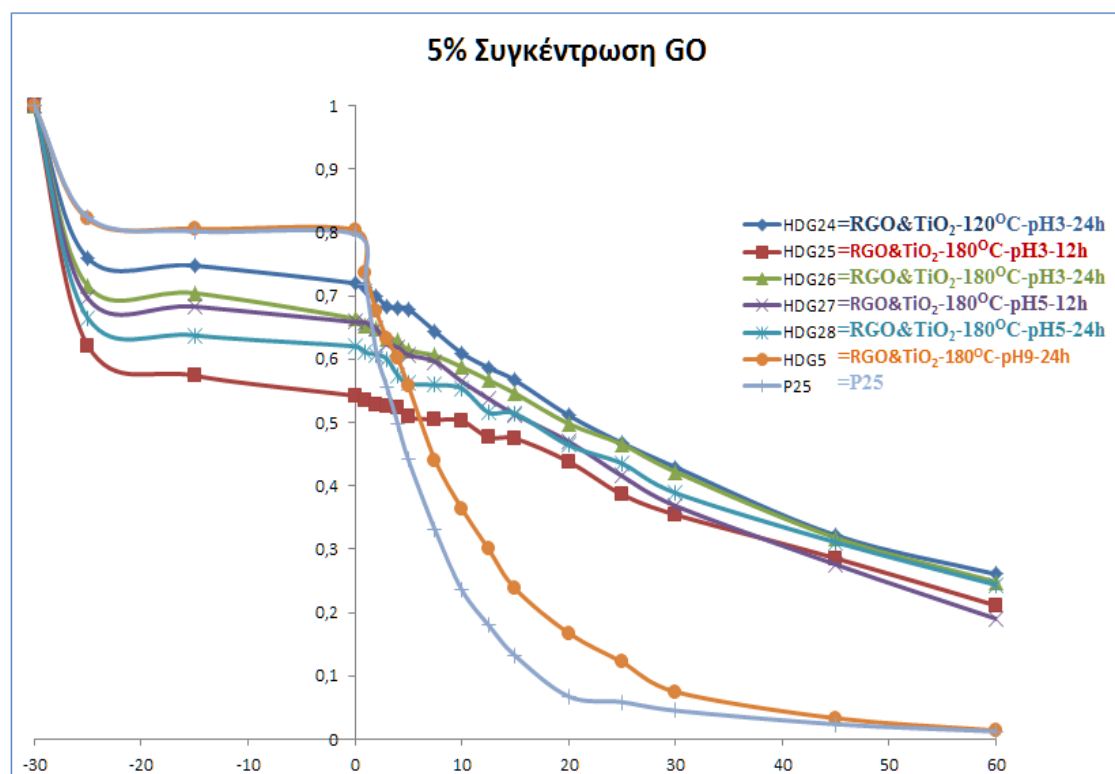
Θερμοκρασία T: Όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία τόσο καλύτερη σύζευξη.

5.2.2 Για καταλύτες RGO-TiO₂ με 5% συγκέντρωση GO

Για τους καταλύτες με συγκέντρωση GO 5% GO/TiO₂ και σταθερό διαλύτη το νερό, παρουσιάζεται στο παρακάτω γράφημα, η επίδραση της αύξησης της συγκέντρωσης του GO στον καταλύτη, τόσο στη διαδικασία προσρόφησης των διάφορων ρύπων στην επιφάνεια του καταλύτη, όσο και στη διαδικασία διάσπασης του ρύπου κατά την ακτινοβόληση.

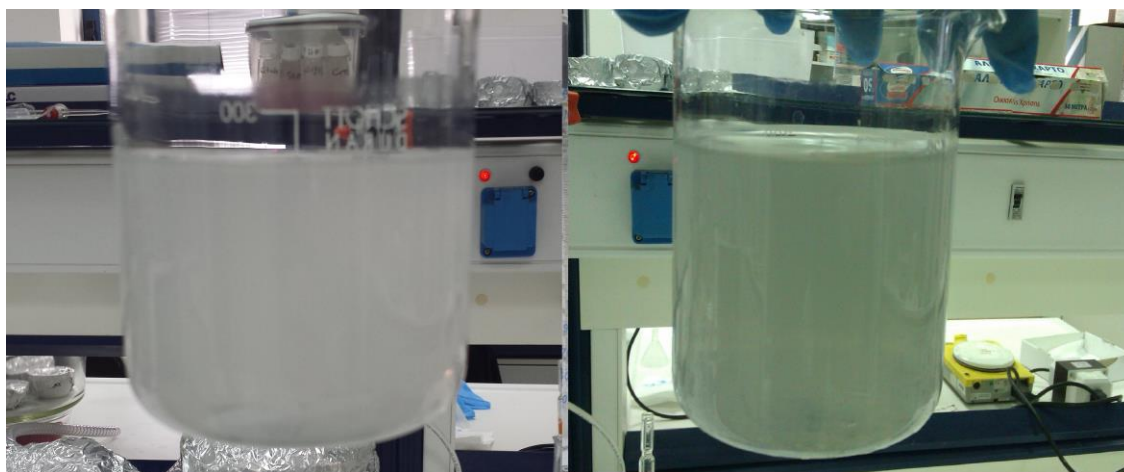
Πίνακας 10 Φωτοκατάλυση-Ομάδα καταλυτών με 5% συγκέντρωση GO/TiO₂

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύζευξης	pH πριν	pH μετά	pH πλύσεις	Αναλογίες GO-TiO ₂
HDG21	120 ⁰ C	12h	5,02	5,7	6,1-5,9	5%
HDG22	120 ⁰ C	24h	5,25	6,02	6,3-6,1	5%
HDG23	120 ⁰ C	12h	3,08	3,02	3,9-5,2	5%
HDG24	120 ⁰ C	24h	2,98	2,91	3,7-4,29	5%
HDG25	180 ⁰ C	12h	3,02	2,97	3,64-4,49	5%
HDG26	180 ⁰ C	24h	3,03	2,99	3,82-4,67	5%
HDG27	180 ⁰ C	12h	5,19	5,6	6,29-5,85	5%
HDG28	180 ⁰ C	24h	5,3	4,31	4,72-4,95	5%



Γράφημα 5.6 5% Συγκέντρωση GO/TiO₂

Όπως παρατηρήθηκε η αύξηση της συγκέντρωσης του Οξειδίου του γραφενίου από 1% σε 5% GO/TiO₂ δεν ωφελεί στην διάσπαση της Οργανικής ένωσης που χρησιμοποιήθηκε (EE2). Το διάλυμα κατά την διαδικασία της φωτοκατάλυσης ήταν πολύ σκουρόχρωμο (Εικόνα 5.6). Η μείωση της δραστηριότητας του καταλύτη, οφείλεται στη θολερότητα που δημιουργεί στο διάλυμα, και στην απορρόφηση του φωτός καθώς δεν αφήνει τις δέσμες φωτός της υπεριώδους ακτινοβολίας να εισχωρήσουν και να ενεργοποιήσουν κάθε μόριο και δομή του καταλύτη ώστε να παραχθούν τα οξειδωτικά μέσα. Στο κομμάτι της φωτοκατάλυσης, παρατηρήθηκε το εξής φαινόμενο. Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης της EE2 είναι ίδιος για όλη την ομάδα καταλυτών και κανείς δεν πλησιάζει σε δραστηριότητα τον καλύτερο καταλύτη (HDG5) που συνθέθηκε στην παρούσα δουλειά. Όπως ξεκάθαρα φαίνεται στο Γράφημα 5.6 η προσρόφηση της ουσίας από $t=-30$ έως και $t=0$ ήταν μεγάλη για όλους τους καταλύτες και παρατηρώντας το ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης (από την κλίση) της EE2, βλέπουμε ότι παραμένει σταθερός σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Πράγμα που σημαίνει ότι η μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης οφείλεται εξ ολοκλήρου σε προσρόφηση των μορίων της στην επιφάνεια του καταλύτη και όχι στη διάσπαση της.



Εικόνα 5.6 Αριστερά 1% GO/TiO₂, Δεξιά 5% GO/TiO₂

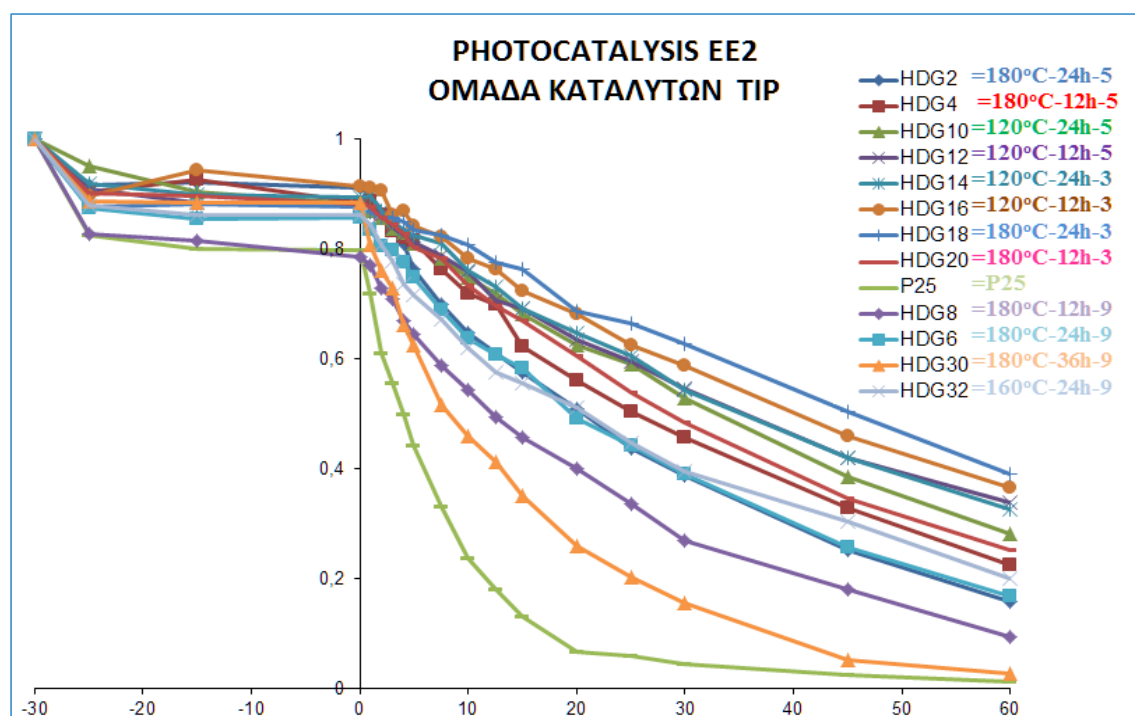
Συμπερασματικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του Οξειδίου του Γραφενίου στους συζευμένους καταλύτες, δεν οδηγεί σε αύξηση της φωτοκαταλυτικής τους δράσης καθώς εμφανίζει ισχυρή απορρόφηση φωτός. Αυτό οδηγεί σε φως συγκομιδής ανταγωνισμού μεταξύ Γραφενίου και TiO₂, μειώνοντας έτσι την φωτοκαταλυτική απόδοση. Γνωρίζουμε ακόμη ότι, η υπερβολική περιεκτικότητα γραφενίου στη σύνθεση λειτουργεί κατασταλτικά καθώς αυξάνει την πιθανότητα σύγκρουσης μεταξύ των ηλεκτρονίων και οπών, προωθώντας έτσι ανασυνδυασμό των παραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών.

5.2.3 Για καταλύτες που αποτελούνται μόνο από Τιτάνιο (TIP)

Οι καταλύτες που συνθέθηκαν μόνο από τιτάνιο και ακολουθούν τις αρχές σύνθεσης των συζευμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Παρακολουθήθηκε η δραστηριότητα τους, για τον εντοπισμό του καλύτερου επεξεργασμένου καταλύτη τιτανίου. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στο Γράφημα 5.7

Πίνακας 11 Φωτοκατάλυση-Ομάδα καταλυτών Τιτανίου

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύνθεσης	pH Σύνθεσης	pH φωτοκατάλυσης	Αναλογίες GO-TiO ₂
HDG2	180°C	24h	5	8,04-8,11-7,93-7,61	TIP=2,8422gr
HDG4	180°C	12h	5	7,95-7,61-7,78-7,63	TIP=2,8422gr
HDG6	180°C	24h	9	6,33-5,87-6,00-5,75	TIP=2,8422gr
HDG8	180°C	12h	9	6,23-6,10-5,94-5,78	TIP=2,8422gr
HDG10	120°C	24h	5	7,85-7,77-7,58-7,12	TIP=2,8422gr
HDG12	120°C	12h	5	7,37-7,32-7,31-6,89	TIP=2,8422gr
HDG14	120°C	24h	3	7,02-7,26-6,79-6,62	TIP=2,8422gr
HDG16	120°C	12h	3	6,99-7,07-7,17-6,47	TIP=2,8422gr
HDG18	180°C	24h	3	7,22-6,58-6,29-5,78	TIP=2,8422gr
HDG20	180°C	12h	3	6,69-6,72-6,50-6,02	TIP=2,8422gr
HDG30	180°C	36h	9	6,55-6,48-6,49-6,41	TIP=2,8422gr
HDG32	160°C	24h	9	7,51-7,31-6,99-6,46	TIP=2,8422gr



Γράφημα 5.7 Φωτοκατάλυση EE2 από Ομάδα καταλυτών Τιτανίου

Ο αποδοτικότερος καταλύτης τιτανίου συνθέθηκε σε θερμοκρασία 180°C σε χρόνο 36 ωρών σε pH 9. Δεν ξεπερνάει σε φωτοκαταλυτική δράση τον P25.

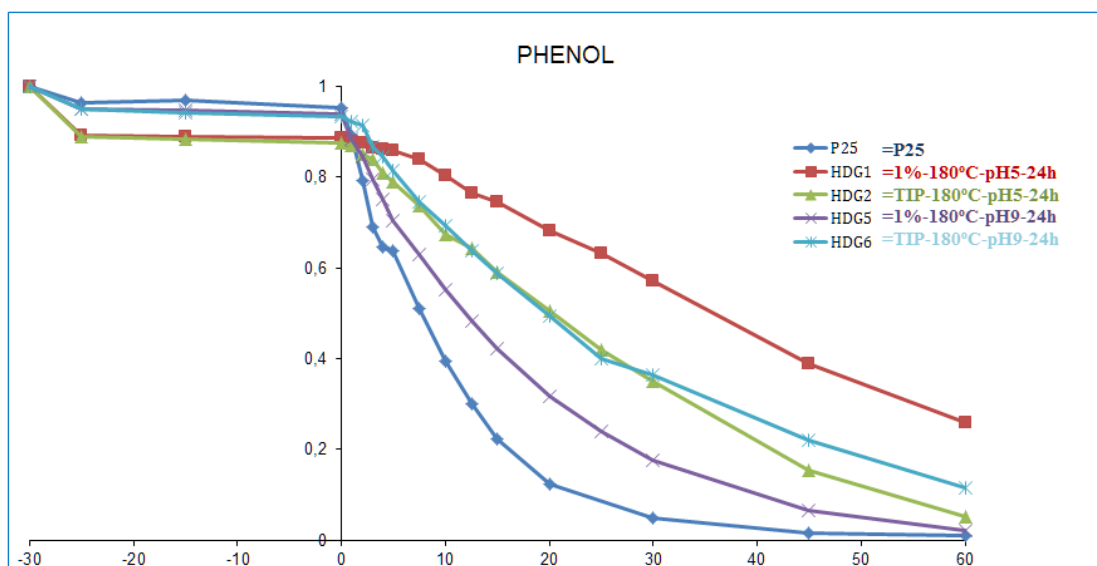
5.3 Αποτελέσματα Φωτοκαταλυτικής Διάσπασης της Phenol (pHOH)

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων διάσπασης της EE2 μας υπέδειξαν τους καλύτερα συζευμένους καταλύτες. Αυτοί χρησιμοποιήθηκαν και για τη διερεύνηση της επίδρασης τους σε έναν δεύτερο οργανικό ρύπο, την Φαινόλη(pHOH). Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την διάσπαση της παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 12).

Στο Γράφημα 5.8 παρουσιάζεται η συνεισφορά του κάθε καταλύτη στη διαδικασία προσρόφησης και διάσπασης της οργανικής ένωσης. Παρουσιάζεται η επίδραση των δύο καλύτερων συζευγμάτων και των αντίστοιχων “αδερφών” καταλυτών οι οποίοι αποτελούνται μόνο από τιτάνιο.

Πίνακας 12 Φωτοκατάλυση Phenol

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύζευξης	pH Σύνθεσης	pH φωτοκατάλυσης	Αναλογίες GO-TiO ₂
HDG1	180°C	24h	5	6.60-6.19-5.99-5.49	1% (8mg/2,8422gr)
HDG2	180°C	24h	5	5.94-5.78-5.76-5.63	TIP=2,8422gr
HDG5	180°C	24h	9	6.04-5.95-5.92-5.58	1% (8mg/2,8422gr)
HDG6	180°C	24h	9	5.69-5.58-5.49-5.32	TIP=2,8422gr



Γράφημα 5.8 Προσρόφηση και Διάσπαση Φαινόλης (Phenol)

Όσο αφορά το κομμάτι της προσρόφησης από $t=-30$ έως $t=0$, επιτυγχάνεται περίπου ένα 10% προσρόφηση της Φαινόλης στην επιφάνεια του καταλύτη. Ουσιαστικά, όπως και με την EE2 έτσι κι εδώ, παρατηρείται ότι τα πρώτα πέντε λεπτά η προσρόφηση έχει φτάσει σε κορεσμό. Όσο αφορά το κομμάτι της φωτοκατάλυσης της Φαινόλης, ο καταλύτης ο οποίος δείχνει την καλύτερη φωτοκαταλυτική δράση είναι κι εδώ ο HDG5(1%-24h-180°C-9) ο οποίος αποτελεί σύζευγμα και ξεπερνάει τον αντίστοιχο HDG6(24h-180°C-9) ο οποίος αποτελείται μόνο από τιτάνιο.

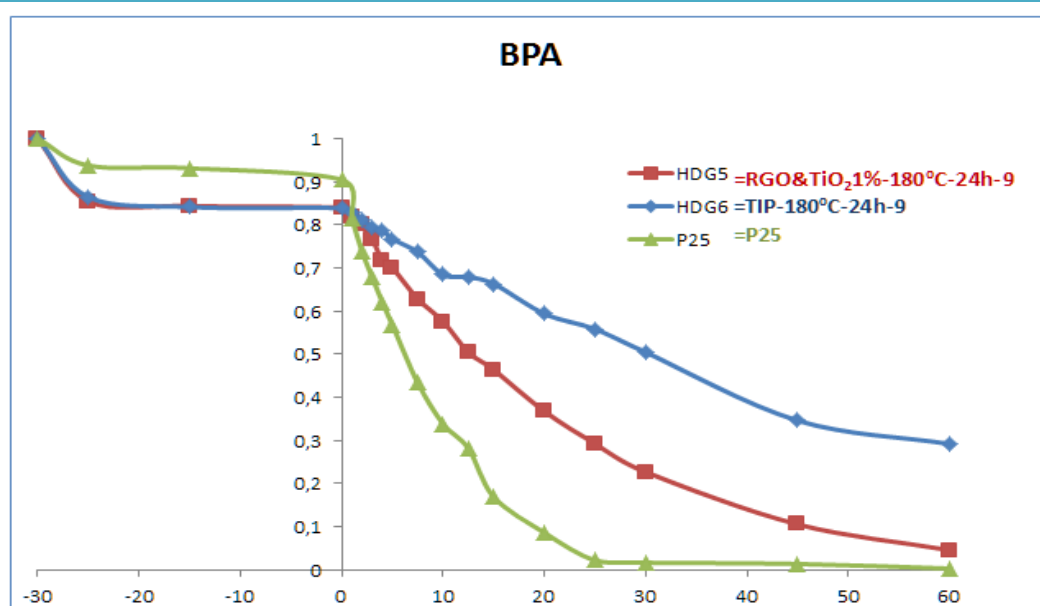
Βέβαια δεν παρουσίασε μεγαλύτερη δραστικότητα σε σχέση με τον P25 ο οποίος χρειάστηκε να ακτινοβοληθεί 45 λεπτά για να επιτύχει 99% διάσπαση της Φαινόλης, την ίδια στιγμή που ο HDG5 χρειάστηκε 60 λεπτά.

5.4 Αποτελέσματα Φωτοκαταλυτικής Διάσπασης της Bisphenol A (BPA)

Τέλος, στο Γράφημα 5.9 παρουσιάζεται η επίδραση καταλυτών στη διαδικασία της προσρόφησης και διάσπασης του ρύπου. Εδώ παρουσιάζεται η επίδραση τριών καταλυτών, του καλύτερου καταλύτη που συνθέθηκε βασιζόμενοι στα αποτελέσματα διάσπασης των δύο προηγούμενων οργανικών ενώσεων, του αντίστοιχου τιτανίου και του P25.

Πίνακας 13 Φωτοκατάλυση BPA

Όνομα Καταλύτη	Θερμοκρασία °C	Χρόνος Σύζευξης	pH Σύνθεσης	pH φωτοκατάλυσης	Αναλογίες GO-TiO ₂
HDG5	180°C	24h	9	6.04-5.95-5.92-5.58	1% (8mg/2,8422gr)
HDG6	180°C	24h	9	5.69-5.58-5.49-5.32	TIP=2,8422gr



Γράφημα 5.9 Προσρόφηση και Διάσπαση BPA

Όσο αφορά το κομμάτι της προσρόφησης, επιτυγχάνεται περίπου ένα 20% προσρόφηση της BPA στην επιφάνεια του καταλύτη από τους καταλύτες που συνθέθηκαν σε σύγκριση με τον P25 που προσρόφησε μόνο το 10% της ουσίας. Το σύζευγμα δεν παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το σκέτο τιτάνιο.

Όσο αφορά το κομμάτι της φωτοκατάλυσης, το βέλτιστο σύζευγμα HDG5(1%-24h-180°C-9) που συνθέθηκε παρουσιάζει μεγαλύτερη δραστικότητα σε σχέση με το σκέτο τιτάνιο HDG6(24h-180°C-9) που συνθέθηκε υπό τις ίδιες συνθήκες με το προηγούμενο. Βέβαια κανείς τους δεν ξεπερνάει την οξειδωτική δράση του P25.

-Συζήτηση Πειραματικών Αποτελεσμάτων -

Όπως παρατηρήθηκε, τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας έδωσαν σημαντικές πληροφορίες για την αλληλεπίδραση και την επιλεκτική δράση των καταλυτών σε κάθε ουσία ξεχωριστά, καθώς κάθε καταλύτης παρουσίασε άλλη δραστηριότητα και αφορά την προσρόφηση και την παραγωγή οξειδωτικών μέσων για την αποδόμηση του εκάστοτε ρύπου.

Το pH παίζει καταλυτικό ρόλο στη διαδικασία σύνθεσης του καταλύτη καθώς, το αλκαλικό περιβάλλον προωθεί την αναγωγή και τη σύζευξη του GO με το TiO_2 και παράλληλα δημιουργεί σταθερότητα στο σύζευγμα πράγμα το οποίο δεν μπορεί να επιτευχθεί σε όξινο pH αφού η διαδικασία σύζευξης σε όξινο pH μπορεί να αναστραφεί με διάλυση των δεσμών της ένωσης.

Ο χρόνος σύνθεσης καθορίζεται στις 24h καθώς λιγότερος χρόνος δεν είναι αρκετός για την σύζευξη και περισσότερος χρόνος αντίδρασης οδηγεί σε διάλυση των ήδη δημιουργημένων δεσμών.

Η θερμοκρασία σύνθεσης αποτελεί την ενέργεια που δίνεται στο σύστημα ώστε να ξεκινήσουν οι αντιδράσεις αναγωγής και σύνθεσης. Έδειξε ότι χρειάζονται μέσες θερμοκρασίες για να επιτευχθεί σύνθεση και ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες αυτή δεν προωθείται στο έπακρον. Τα πειράματα βελτιστοποίησης έδειξαν ότι η βέλτιστη θερμοκρασία αναγωγής του GO σε RGO κυμαίνεται γύρω στους 150°C και όσο απομακρύνονται οι τιμές από αυτό το νούμερο η αναγωγή χαλάει και αυτό παρατηρήθηκε από τα πειράματα προσρόφησης. Μεγαλύτερη θερμοκρασία σύνθεσης από τους 180°C αξίζει να μελετηθεί καθώς αποτελεί μια σημαντική παράμετρο προς περαιτέρω διερεύνηση.

Σε μεγάλες συγκεντρώσεις το GO, παρεμποδίζεται η δράση του καταλύτη. Παράλληλα τα συζεύγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα σε σύγκριση με τους καταλύτες που αποτελούνταν μόνο από τιτάνιο.

Όλα τα συζεύγματα καταλυτών, παρουσίασαν καλή προσρόφηση της εκάστοτε ουσίας η οποία και σταθεροποιήθηκε μέσα στα τριάντα λεπτά. Όταν ακτινοβολήθηκαν, ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης της κάθε ουσίας αυξήθηκε έως ότου επιτευχθεί ικανοποιητική διάσπαση της. Αυτό αποδεικνύει βέβαια ότι η εξαφάνιση της ουσίας δεν οφείλεται στην προσροφησιμότητα της αλλά πραγματικά επιτυγχάνεται η οξείδωση και η διάσπαση της.

Αυτό αποτελεί ένα βάσιμο συμπέρασμα που προσδίδει προοπτικές εξέλιξης της έρευνας. Άλλοι καταλύτες παρουσίασαν μεγαλύτερη προσροφησιμότητα, κάποιοι άλλοι μεγαλύτερη οξειδωτική δράση, καθώς όπως αποδείχθηκε, η βέλτιστη σύζευξη και η βέλτιστη αναγωγή επιτυγχάνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

-Συμπεράσματα-

Τα πειραματικά αποτελέσματα απέδωσαν αρκετές, πολύ σημαντικές και χρήσιμες πληροφορίες για το μέλλον της έρευνας αλλά παράλληλα δημιουργήθηκαν πολλά ερωτήματα τα οποία χρήζουν απάντησης.. Ξεκινώντας από το κομμάτι της οξείδωσης του γραφίτη και τελειώνοντας με τη σύζευξη, το σημαντικότερο για την απόκτηση ολοκληρωμένης γνώσης για την αναγωγή και τη σύζευξη του GO με το TIP, είναι ο χαρακτηρισμός καταλυτών που συνθέθηκαν. Αν υπάρχει έστω και το παραμικρό σφάλμα στη διαδικασία της οξείδωσης του γραφίτη, όπως για παράδειγμα η πιθανότητα υπέρ-οξείδωσης του, ή κάποιο σφάλμα κατά τη διαδικασία της “απολέπισης” του Γραφενίου θα πρέπει να το γνωρίζουμε και αυτό θα το μάθουμε μέσω του χαρακτηρισμού του με κάποια από τις μεθόδους οι οποίες έχουν αναφερθεί.

Χρήσιμο και απαιτούμενο για την ομαλή διεξαγωγή αλλά και την ρύθμιση των μελλοντικών παραμέτρων της έρευνας είναι ο προσδιορισμός και ο χαρακτηρισμός των αποδοτικότερων καταλυτών και των μητρικών υλικών(graphite,GO,TIP) στα οποία και βασίζεται όλο το πείραμα της σύνθεσης. Η σύνθεση μιας ομάδας καταλυτών η οποία θα επιτευχθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από αυτή των 180°C είναι απαραίτητη, ώστε να παρθεί ένα καθολικό συμπέρασμα για την τελική επιλογή της βέλτιστης θερμοκρασίας σύνθεσης με στόχο τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των συζευγμάτων. Η βελτιστοποίηση των υπόλοιπων παραμέτρων επιτεύχθηκε. Συμπερασματικά, οι βέλτιστοι παράμετροι σύνθεσης έχουν καταγραφεί ως εξής. Όσο μεγαλύτερο pH(9) τόσο καλύτερη σύζευξη ,οι 24h είναι αρκετές για την επίτευξη ενός καλού συζεύγματος.

Όσο αφορά το κομμάτι της φωτοκατάλυσης, όπως αναφέρθηκε και στη θεωρία υπάρχουν δυο ουσιαστικοί τρόποι οξείδωσης μιας ουσίας. Ο πρώτος τρόπος είναι, τα διεγερμένα ηλεκτρόνια να παγιδευτούν από τα μόρια του O₂, οδηγώντας στο σχηματισμό μονήρους οξυγόνου και ρίζες υδροξυλίου (COH). Αυτά τα δραστικά είδη οξυγόνου (ROS), στη συνέχεια μπορούν να συμμετάσχουν στην οξειδωτική αποσύνθεση των προσροφημένων μορίων του ρύπου, πάνω στην επιφάνεια του. Ο δεύτερος είναι, οι φωτοπαραγόμενες οπές να συμμετάσχουν στο σχηματισμό του COH μέσω προσρόφησης νερού ή επιφανειακών ομάδων υδροξυλίου. Το κομμάτι της έρευνας οφείλει να επικεντρωθεί στη μελέτη αυτών των αλληλεπιδράσεων μεταξύ καταλύτη και ρύπου, καθώς δεν μπορεί να γίνει κατανοητός, μέσω αυτών των εργασιών, ο τρόπος με τον οποίο επιτυγχάνεται η διάσπαση του ρύπου. Πρέπει να βρεθεί ο μηχανισμός οξείδωσης για κάθε ουσία ξεχωριστά, καθώς ο κάθε καταλύτης παρουσίασε επιλεκτική και διαφοροποιημένη δράση στον εκάστοτε ρύπο. Βέβαια αυτό που πρέπει να τονίσουμε και να ερμηνεύσουμε είναι ότι αφού η προσροφησιμότητα του ρύπου από τον εκάστοτε καταλύτη είναι αμελητέα, ο λόγος που η ουσία εξαφανίζεται μετά τη διαδικασία της ακτινοβολήσης είναι ότι επιτυγχάνεται οξείδωση, άρα διασπάται φωτοκαταλυτικά.

-Μελλοντική Έρευνα-

Βασιζόμενοι στα ευρήματα της μέχρι τώρα έρευνας, είναι αναγκαία η μελέτη και η περεταίρω εξέλιξη της, για την εύρεση σύνθετων καταλυτών που θα βασίζονται στο τιτάνιο και στο Γραφένιο, οι οποίοι θα αυξήσουν τη διαδικασία οξείδωσης με στόχο τη βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων τους. Αρχικά, όσο αφορά τον διαλύτη σύζευξης, εδώ ήταν η Αιθανόλη και το νερό. Χρήσιμο θα ήταν η χρήση των ίδιων καταλυτών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ή και η εξολοκλήρου αφαίρεση της αιθανόλης και χρήση ισοπροπανόλης.

Η συγκέντρωση του Γραφενίου όπως είδαμε παίζει μεγάλο ρόλο. Χρήσιμο θα ήταν να παρατηρηθεί η επίδραση μικρότερης συγκέντρωσης GO και συγκεκριμένα 0,5%GO/TiO₂.

Θα μπορούσε ακόμη, μετά την ολοκλήρωση και την δημιουργία του βέλτιστου καταλύτη, η χρήση κάποιας άλλης πρόδρομης ένωσης, όπως το Tetrabutyl orthotitanate (TBOT).

Η περαιτέρω επεξεργασία των καταλυτών που συνθέθηκαν είναι εφικτή. Για παράδειγμα, η θέρμανση του συζεύγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες(>300°C) σε ξηρό περιβάλλον, οδηγεί σε βελτιστοποίηση της δομής και μείωση των πλεγματικών ατελειών.

Όσο αφορά την διαδικασία φωτοκατάλυσης οφείλουμε να διαλευκάνουμε τον τρόπο αλληλεπίδρασης της κάθε ουσίας με τον καταλύτη μας, ώστε να βρούμε επ' ακριβώς ποιές φύσεως ουσίες μπορούν να αλληλεπιδράσουν με αυτόν και να επιτευχθεί η βέλτιστη διάσπαση τους.

Ένα πρώτο βήμα πριν αναπτυχθούν όλα τα προηγούμενα, είναι ο χαρακτηρισμός, αν όχι όλων, τουλάχιστον των αποδοτικότερων καταλυτών που συνθέθηκαν ώστε να γνωρίζουμε ακριβώς σε τι στάδιο έχει φτάσει η αναγωγή και η σύζευξη του GO με το TIP.

Στο κομμάτι της παρούσας εργασίας έγινε ένα σημαντικό βήμα παραμετροποίησης και ρύθμισης των συνθηκών με τις οποίες επιτυγχάνεται η καλύτερη αναγωγή και σύζευξη του γραφενίου με το τιτάνιο, αλλά και η βέλτιστη διάσπαση διαφόρων οργανικών ρύπων. Η παρούσα εργασία, έθεσε τη βάση για την ρύθμιση όλων των παραμέτρων οι οποίες όπως παρατηρήσαμε, είτε προήγαγαν κάποιες διαδικασίες είτε φάνηκαν ανίκανες να βοηθήσουν στην εξαγωγή καλών αποτελεσμάτων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. Satto, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Nanotubes, (2003).
2. A. El Goresy and G. Donnay, *A New Allotropic Form of Carbon from the Ries Crater*, Science, 5, 363, (1968).
3. V. I. Kasatochkin, V. V. Korshak, Y. P. Kudryavtsev, A. M. Sladkov, and I. E. Sterenberg, *Crystalline Structure of Carbyne*, Carbon, 11, 70, (1973).
4. V. I. Kasatochkin, M. E. Kasakov, V. A. Savransky, A. P. Nabatnikov, and N. P. Radimov, *Use of a scanning electron microscope to study the structure of carbonized fibres of polyacrylonitrile*, Dokl. Akad. Nauk., USSR 201, 1104, (1971).
5. T. A. Edison, US Patent 470, 925, (1892).
6. P. Schutzenberger and L. Schutzenberger, Compt. Rend, 111, 774, (1890).
7. A. W. Moore, A. R. Ubbelohde, and D. A. Young, *An induction furnace for operations up to 3400° C using well oriented graphite*, Brit. J. Appl. Phys., 13, 393-398, (1962).
8. L. C. F. Blackman and A. R. Ubbelohde, *Stress Recrystallization of Graphite*, Proc. Roy. Soc., 266, 20, (1962).
9. G. G. Tibbetts, *Carbon fibers produced by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes*, Appl. Phys. Lett., 42, 666, (1983).
10. G. G. Tibbetts, *Why are Carbon Filaments Tubular*, J. Crystal Growth, 66, 632, (1984).
11. T. Koyama, *Formation of Carbon fibers from benzene*, Carbon, 10, 757, (1972).
12. M. Endo, T. Koyama, and Y. Hishiyama, *Structural Improvement of Carbon Fibers Prepared from Benzene*, Jap. J. Appl. Phys., 15, 2073-2076, (1976).
13. Zala Lenarcic, *Landau Levels in Graphene*, University of Ljubljani, Ljubljana, (2010).
14. H.-S. Philip Wong, Deji Akinwande, *Carbon nanotube and graphene Device physics*, Cambridge University Press, (2011).
15. A. K. Geim, K. S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Review, Nature Materials, vol 6, 183-191, (2007).
16. A. Geim et al., *Graphene: Status and Prospects*, Science 324, 1530, (2009).
17. B. Jessen, *Graphene: Fabrication and Characterization*, Technical University of Denmark, (2011).
18. J. Potts, R. Ruoff, *Graphene and Graphene oxide: Synthesis Properties and applications*, Advanced Materials 22, 3906-3924, (2010). 112
19. M. Katsnelson, *Graphene: Carbon in two dimensions*, Materials Today, volume 10, number 1-2, (2007).

20. Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal, *Graphene based materials: Past, present and future*, Progress in Materials Science, 56(8), pp. 1178-1271, (2011).
21. Yenny Hernandez et al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature Nanotechnology*, 3, pp. 563-568, (2008).
22. *Graphene-Synthesis, characterization, properties and applications*, J. Gong, Intech, Croatia, (2011).
23. Alina Veligura, *Graphene-based sensors-the road to single molecule detection*, Master Thesis, Rijksuniversiteit, (2008).
24. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hassan and A.C. Ferrari, *Graphene Photonics and Optoelectronics*, *Nature Photonics*, vol. 4, (2010).
25. *Production and Applications of Carbon nanotubes, carbon nanofibers, fullerenes, graphene and nanodiamonds: a Global Technology Survey and Market Analysis*, (2011).
26. Tchobanoglous G., Burton FL, Stensel HD, Μηχανική Υγρών αποβλήτων, Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση, Metcalf & Eddy (Β' τόμος), 2006
27. Μανιός Θ., Φωτοκαταλυτική απολύμανση δευτεροβάθμια επεξεργασμένων αστικών υγρών αποβλήτων, Ηράκλειο, 2003
28. Poullos I., Kositzi M., Fouras A., Photocatalytic Decomposition of triclopyr over aqueous suspensions of TiO₂, *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115 (1998) 175
29. Ξεκουκουλωτάκης Ν., Προηγμένες Διεργασίες Οξειδωσης για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, Χανιά, 2008
30. Τσίμας Μ., Μεταπτυχιακή Διατριβή, Ταυτόχρονη επεξεργασία As(III) και χουμικών οξέων με χρήση ετερογενούς φωτοκατάλυσης, Χανιά, 2007
31. Gogate P.R., Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research* 8 (2004) 501-551
32. Malato S., The use of solar energy for the treatment of liquid wastewater (solar detoxification), Thessalonica, 2004
33. Parsons S., Mills A., Lee S., Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing, 2004
34. Mills A., Stephen Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1-35
35. Lling-Lling Tan, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, Synthesis and Applications of Graphene-Based TiO₂ Photocatalysts :Chem Sus Chemic review 2012
36. W. Low, V. Boonamnuayvitaya, A study of photocatalytic graphene–TiO₂ synthesis via peroxo titanate acid refluxed sol, *Materials Research Bulletin* (2013),

37. Guoxin Hu*, Bo Tang Photocatalytic mechanism of graphene/titanate nanotubes photocatalyst under visible-light irradiation
38. Haibo Li, Wei Zhang and Linda Zou, Likun Pan and Zhuo Sun, Synthesis of TiO₂–graphene composites via visible-light photocatalytic reduction of graphene oxide (2010)
39. Seul-Yi Lee and Soo-Jin Park. Comprehensive review on synthesis and adsorption behaviors of graphene-based materials. *Carbon Letters Vol. 13, No. 2, 73-87 (2012)*
40. R.M. Mohamed UV-assisted photocatalytic synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide with enhanced photocatalytic activity in decomposition of sarin in gas phase
41. D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dis-persions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 101–105.
42. T.G. Xu, L.W. Zhang, H.Y. Cheng, Y.F. Zhu, Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study, *Appl. Catal., B: Environ.* 101 (2011) 382–387.
43. Byrappa K, Yoshimura M (2001) Handbook of hydrothermal technology. Noyes Publications, NJ, USA
44. M. Yoshimura Z K. Byrappa, Hydrothermal processing of materials: past, present and future, 13 November 2007
45. Ping Wanga, Jin Wanga, Xuefei Wanga, Huogen Yua,*, Jiaguo Yub, Ming Leic,*, Yonggang Wangc, One-step synthesis of easy-recycling TiO₂-rGO nanocomposite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity

Internet

<http://nanoviews.com>

<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.04.020>